# Die differentiale spezifische Wärme wässeriger Salzlösungen und die differentiale Verdünnungswärme von Natriumnitrat-Lösungen zwischen 20° und 70°.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

**Georg August-Universität zu Göttingen**

vorgelegt von

**Oskar Cosmann**
aus Recklinghausen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

Göttingen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1914.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

---

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.

---

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Riecke.

## Die differentiale spezifische Wärme wässeriger Salzlösungen zwischen 20° und 70°.

Theorie und Experiment hatten sich bisher noch nicht mit der differentialen spezifischen Wärme wässeriger Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur beschäftigt. Wohl liegen Arbeiten vor über die integrale spezifische Wärme, das heißt über die mittlere spezifische Wärme eines großen Temperatur-Bereiches, aber sie bieten der Theorie zu wenig Stoff, um in die Kenntnis des Energie-Inhaltes der Lösungen tiefer einzudringen. Den Weg dahin weist vielmehr die differentiale spezifische Wärme; ihre Änderung unter dem Einfluß der Temperatur läßt Schlüsse über den molekularen Aufbau der Lösung zu, und Variationen der Konzentration zeigen gleichzeitig den Anteil, den die gelöste Substanz einerseits und das Lösungsmittel andererseits an der Änderung der spezifischen Wärme hat.

Die experimentelle Untersuchung dieser Frage mußte in der Weise vorgenommen werden, daß die mittlere spezifische Wärme eines sehr kleinen Temperatur-Bereiches bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden konnte, dabei zweckmäßig an mehreren Konzentrationen eines Salzes.

Leider war es nicht möglich, elektrische Meßmethoden anzuwenden, mit denen genauere Untersuchungen in großem Umfange hätten angestellt werden können. Unter der Anwendung der Quecksilber-Temperaturmessung mußte die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Beobachtungen naturgemäß leiden, und außerdem stellten sich dabei noch erhebliche Schwierigkeiten ein, Messungen unter Zimmer-Temperatur und in der Gegend von 100° vorzunehmen: gerade die Messungen beim Gefrierpunkt und beim Siedepunkt des Wassers würden aber besonderes Interesse geboten haben. Hinreichend genaue Resultate ließen sich bei der getroffenen Anordnung nur in dem Bereich von 20° bis 70° erzielen.

## Die Versuchsanordnung.

Als Meßmethode wurde diejenige der Mischung gewählt, wobei eine Kalorifere von bestimmter Wärme-Kapazität in der Lösung eine Temperatur-Änderung hervorruft. Die spezifische Wärme ließ sich dann nach folgender Formel berechnen: Ist

$q$ die Wärme-Kapazität der Kalorifere,
$t$ die Anfangs-Temperatur der Kalorifere,
$m$ das Gewicht der Lösung,
$t'$ die Anfangs-Temperatur der Lösung,
$T$ die gemeinsame End-Temperatur der Kalorifere und der Lösung,

so ist

$$c = \frac{q\,(t - T)}{m\,(T - t')}$$

die mittlere spezifische Wärme in dem kleinen Temperatur-Bereich $(T - t')$.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur konnte dann dadurch bestimmt werden, daß die Messungen zwischen 20° und 70° in Abständen von 10° zu 10° vorgenommen wurden.

Die Anordnung mußte so getroffen werden, daß die Kalorifere auf eine Temperatur gebracht wurde, die von derjenigen der Lösung abwich; dann sollte die Kalorifere rasch in die Lösung gesenkt werden. Für eine solche Anordnung kamen vornehmlich folgende Apparate in Betracht: ein Kalorimeter zur Aufnahme der Lösung, ein Rührer, eine Kalorifere, ein Thermometer und ein abgeschlossener Raum für das Kalorimeter.

Nach den Untersuchungen von M. Berthelot[1]) ist ein Kalorimeter von weniger als $^1/_2$ Liter Inhalt nicht zweckmäßig, weil die Berechnung der Korrektion für die Strahlung zu unsicher werden würde. Auch ist es vorteilhaft, wenn das Gefäß selbst und die hineinragenden Rührer und Thermometer eine im Vergleich zum Kalorimeter-Inhalt möglichst kleine Wärme-Kapazität besitzen. Der von der Lösung nicht benetzte Teil des Kalorimeters muß möglichst klein sein und die Wärme gut leiten, damit nicht Fehler dadurch entstehen, daß diesem Teile eine unkontrollierbare Wärme-Menge zugeführt wird, wie es bei Kalorimetern aus Glas der Fall sein würde. Demgemäß wurde als Material für das Kalorimeter Platin gewählt, das noch den Vorzug hat, daß es sich gut polieren

1) Vergl. Ostwald-Luther: Physiko-Chemische Messungen, 3. Aufl., Seite 297.

läßt, wodurch die Aufnahme oder Abgabe von Wärme durch Strahlung beträchtlich eingeschränkt wird. Das Kalorimeter war ein zylindrischer Platin-Becher von 120 mm Höhe und 76 mm Durchmesser; er wog 142,1 g. Seine spezifische Wärme, deren Schwankungen zwischen 20° und 70° bei der Berechnung des Wasserwertes hier vernachlässigt werden können, beträgt 0,032, der Wasserwert also 4,5 g; bei rund 500 g Lösung ist dies noch nicht 1 Prozent des gesamten Wasserwertes.

Von einem Deckel für das Kalorimeter, der die Verdunstung des Lösungswassers hätte verhindern sollen, wurde hier im Gegensatz zu Anordnungen ähnlicher Art abgesehen, weil er durch Strahlung und Leitung Fehler mit sich bringt, die sich in ihrer Größe schwer berechnen lassen. Statt dessen wurde gegen die Verdunstung eine Vorkehrung getroffen, die von jenen Fehlern frei war; sie wird später beschrieben werden.

Die geringste durch die Kalorifere erzeugte Temperatur-Differenz betrug 0°5; ein Fehler von 0°001 bei der Temperatur-Bestimmung würde in diesem Fall also im Resultat einen Fehler von 2 Promille verursacht haben. Für die vorliegende Arbeit wäre eine größere Genauigkeit wünschenswert gewesen; doch liefern die gewonnenen Resultate schon ein hinreichend deutliches Bild von der Änderung der spezifischen Wärme unter dem Einflusse der Temperatur. Für die Wahl des Instrumentes zur Messung der Temperatur-Differenz konnte demnach noch ein Quecksilber-Thermometer in Betracht kommen, an welchem sich tausendstel Grade schätzen ließen. Dies wird bei den in hundertstel Grade geteilten Differential-Thermometern von Beckmann erreicht.

Es war von größter Wichtigkeit, daß in dem Kalorimeter an allen Stellen gleiche Temperatur herrschte und die durch die Kalorifere hervorgerufene Temperatur-Änderung sich sehr rasch und gleichmäßig verteilte. Hierfür sorgte ein auf und ab gehender Rührer, der durch ein besonders gebautes Rührwerk betrieben wurde. Diese Art des Rührers ist nach den Erfahrungen, die im Physikalisch-Chemischen Institut zu Göttingen unter Nernst gemacht wurden, besser als die Form der rotierenden Rührer.

### Die Kalorimeter-Umhüllung.

Der Raum, in welchem das Kalorimeter untergebracht wurde, mußte überall gleichmäßige Temperatur haben, die nicht vollkommen konstant zu sein brauchte, sich aber nur unerheblich ändern durfte.

Außerdem mußte sich die Temperatur des Raumes von 20° bis auf 70° einstellen lassen. Denn die Untersuchungen sollten sich auf dieses Intervall erstrecken, das Kalorimeter also auf Temperaturen gebracht werden, die innerhalb des Intervalls liegen. Für die Beobachtungen war es dann günstig, wenn der Raum, in welchem sich das Kalorimeter befand, eine Temperatur hatte, die sich möglichst wenig von derjenigen des Kalorimeters unterschied.

Für eine Apparatur, die diesem Zwecke genügte, diente eine von E. Bose[1]) gebaute Kalorimeter-Umhüllung als Muster, die in ihren Hauptpunkten kopiert wurde. Es war eine Umhüllung, die aus einem inneren und einem äußeren Wassermantel bestand und mit einem von Wasser durchflossenen Deckel verschlossen wurde. Die Konstruktion war für die vorliegende Arbeit folgendermaßen ausgeführt: Drei verschieden große, oben offene zylindrische Behälter aus Weißblech wurden konzentrisch ineinander gestellt so, daß durch ihre Wandungen und Böden zwei Hohlräume gebildet wurden, die mit Wasser gefüllt werden konnten. Die so entstandenen beiden Wassermäntel wurden, um die Verdunstung des Wassers zu verhindern, mit Blechdeckeln verschlossen, denn die Wasserdämpfe sollten nicht in den innersten Behälter dringen, in welchem das Kalorimeter untergebracht werden sollte. Allerdings wurde dadurch die Verdunstung des Wassers im inneren Mantel nicht vollständig verhindert, zumal sein Deckel zwei Öffnungen für den Rührer dieses Mantels bekam, die sich nur nach Überwindung großer technischer Schwierigkeiten hätten abdichten lassen. Infolgedessen konnten die Wasserdämpfe durch jene Öffnungen in den Kalorimeter-Raum gelangen. Aber noch bevor sie hier irgendwelchen schädlichen Einfluß auf die Messungen ausüben konnten, wurden sie durch eine besondere Einrichtung, die noch ausführlich beschrieben wird, aufgefangen.

Das Kalorimeter wurde, bevor es in den inneren Raum der Umhüllung gestellt wurde, zum Schutze gegen allzu starke Wärme-Strahlung mit einem zylindrischen Zinkbecher von 15 cm Höhe und 9 cm Durchmesser umgeben; Korkspitzen, die auf dem Boden und an der Wandung des Zinkbechers angeleimt waren, verhüteten eine Berührung des Bechers mit dem Kalorimeter.

Für die drei Behälter der Umhüllung wurde ein gemeinsamer Deckel aus Kupferblech angefertigt, der in den äußeren Behälter

1) E. Bose: Kalorimetrische Studien, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss., Göttingen 1906.

gut paßte und auf diese Weise die ganze Anordnung gegen die Außentemperatur gut abschloß. Weißblech als Material für den Deckel hatte sich nicht bewährt. Da das zum Messen der spezifischen Wärme dienende Thermometer aus dem Innern hervorragen mußte und die Kalorifere von außen her nach innen fallen sollte, so hätten im Deckel Öffnungen angebracht werden müssen. Dadurch würde aber die Bedienung des Apparates sehr erschwert worden sein. Deshalb wurde der Deckel in zwei gleich große Teile zerlegt so, daß zwischen ihnen ein Schlitz von 3,5 cm Weite frei blieb. Jeder Teil bildete einen Hohlraum, der zur Aufnahme von Wasser bestimmt war.

An der geraden Seite des einen Deckelteiles wurden zwei sektorförmige Ausbuchtungen ausgeschnitten. Sie boten den in den Apparat hineinragenden Instrumenten größeren Raum, als nur der Schlitz gewährt haben würde, so daß sich mit den Instrumenten bequemer hantieren ließ. Gleichzeitig konnten durch die Ausbuchtungen die im inneren Mantel befindlichen Apparate erreicht werden, ohne daß der Deckel abgenommen zu werden brauchte, ein Vorteil, der sich besonders beim Ansetzen und während des Ganges der Versuche geltend machte.

Zum Schutze gegen den Einfluß der Zimmer-Temperatur wurden die Deckelteile und die ganze Kalorimeter-Umhüllung mit einem 1 cm starken Filzmantel bekleidet. Auch die Unterseite der Deckelteile wurde damit belegt; diese Belegungen dienten aber dem Zwecke, die aus den Wassermänteln kommenden Wasserdämpfe aufzufangen. Vor dem Einsetzen des Deckelteiles wurde, damit keine Filzfasern ins Kalorimeter fielen, jedesmal ein Streifen Filtrierpapier untergelegt. Die Kondensation der Dämpfe würde vermieden worden sein, wenn der Deckel wärmer gewesen wäre als die Dämpfe, wie es der Anordnung, die E. Bose[1]) hierfür getroffen hat, zugrunde gelegt war; aber infolge eines besonderen Umstandes an der Prytzschen Schlauchpumpe, die bei der Apparatur verwendet wurde, gelang dieses Unternehmen nicht immer, was jedoch belanglos war, da der Filzbelag ausreichenden Ersatz bot. Der Filz sog nämlich die Dämpfe so vollkommen in sich auf, daß kein Tropfen in den Kalorimeterraum und ins Kalorimeter fallen konnte. Sobald für einen Versuch alle Apparate an der Kalorimeter-Umhüllung angebracht waren, wurden alle Zwischen-

1) loc. cit.

räume zwischen den Deckelteilen sorgfältig mit Watte verstopft, die zur Entfernung der Flusen erst gut ausgeklopft wurde.

Dafür, daß nicht ein einfacher, sondern ein doppelter Wassermantel gewählt wurde, waren folgende Gründe bestimmend: Erstens erhielt so das Kalorimeter größeren Schutz vor dem Einfluß der Zimmer-Temperatur, zweitens unterlag es auch weniger den durch das Anheizen entstehenden Schwankungen in der Temperatur des äußeren Mantels, die infolge der Zwischenschaltung des inneren Mantels nur mit stark gedämpfter Amplitude in den Kalorimeterraum selbst gelangen konnten. Durch diese Anordnung wurden große, störende Schwankungen in der Temperatur des Kalorimeterraumes vermieden, was sich bei Anwesenheit nur eines einzigen Wassermantels wegen der Größe des Apparates sonst nur mit großen Hilfsmitteln hätte erreichen lassen. Der innere Behälter war anfangs ein dickwandiger Trog aus Glas von gleicher Größe wie der später aus Weißblech gebaute. Die dicke Glaswand hatte den Schutz vor Temperaturschwankungen verstärken sollen, doch brachte sie das Übel mit sich, daß durch sie eine Kontrolle in der Regelung der Temperatur des Kalorimeterraumes unmöglich gemacht wurde, weil diese Regelung, die nur durch Maßnahmen an der Temperatur des äußeren Mantels geschehen konnte, auf den inneren erst nach unverhältnismäßig langer Zeit Einfluß gewann, wodurch dann während der Beobachtungen sehr starke Störungen entstanden. Dies alles fiel fort, als das Glas durch Metall ersetzt wurde.

Der Inhalt des inneren Wassermantels wurde von einem auf und ab gehenden Rührer gerührt, wodurch die Temperatur an allen Stellen gleichmäßig verteilt wurde. Das Wasser des äußeren Mantels sollte den Deckel durchfließen; dies wurde durch eine Prytzsche Pumpe bewerkstelligt. Die Zirkulation sorgte gleichzeitig für Temperatur-Verteilung, die hier nicht so gleichmäßig zu sein brauchte wie im inneren Mantel, weshalb denn auch von einem Rührer für den äußeren Mantel abgesehen wurde.

Die Pumpe wurde von einem Elektromotor getrieben. So praktisch sie auch ist, hat sie doch einen Übelstand, der sich bei der vorliegenden Arbeit empfindlich bemerkbar machte. Von der Fabrik, welche die Pumpe herstellt, wird ein Schlauch mit Einlage mitgeliefert, der durch eine besondere Vorrichtung in seiner Stellung auf der Trommel festgehalten wird. Sein Lumen ist aber so klein, daß große Flüssigkeitsmengen, wie sie hier erforderlich waren, nicht

gefördert werden können. Ein Schlauch mit Einlage von größerem Lumen kann aber nicht angewendet werden; denn da der Schlauch infolge der Anordnung der Löcher nur fast senkrecht zur Trommel durch diese hindurchgeführt werden kann, so würde er beim Umlegen um die Trommel knicken und dann gar keine Flüssigkeit mehr fördern. Ein Schlauch ohne Einlage, aber mit größerem Lumen, läßt sich in seiner Lage auf der Trommel nicht befestigen; sobald die Pumpe in Tätigkeit tritt, wandert er in der Drehrichtung so lange, bis sein Anfang auf Widerstand stößt. Die Walze der Pumpe aber preßt ihn weiter, infolgedessen wird er schließlich so weit gezogen, daß er platt wird und keine Flüssigkeit mehr durchläßt. Da die Pumpe bei richtiger Lage des Schlauches sehr gut fördert, so wurde das kleinere Übel gewählt und ein Schlauch ohne Einlage genommen; er mußte aber alle paar Minuten wieder in seine richtige Lage gebracht werden, was sehr hinderlich war.

Dem ganzen Übelstande der Pumpe könnte abgeholfen werden, wenn die Trommel so gegossen würde, daß die Schlauch-Enden nur ganz allmählich abgeführt werden; zu diesem Zwecke brauchte nur jedes Loch in eine langsam tiefer werdende Rinne auszulaufen, in welcher der Schlauch liegen könnte.

Der Wassermantel sollte vom Boden aus geheizt werden, und da nach dem Muster von Bose[1]) geplant war, daß der Deckel wärmer sein sollte als der übrige Mantel, so war es zweckmäßig, das Wasser von der heißesten Stelle, also vom Boden fortzuführen und in die Deckelteile zu pumpen. Bose[1]) ging noch weiter, indem er das Wasser direkt der Stelle entnahm, unter welcher die Heizflamme sich befand, und es von hier durch ein Rohr nach außen leitete. Es zeigte sich indessen bei gutem Funktionieren der Pumpe, daß das Wasser auch ohne diese Maßregel beim Austritt und beim Einfluß in den Mantel wärmer war als das Wasser des übrigen Mantels. Das Wasser wurde also vom äußeren Mantel dicht über dem Boden fortgeführt nach der Prytzschen Pumpe, von welcher es durch eine weitere Leitung nach den Deckelteilen gepreßt wurde. Sobald es diese durchflossen hatte, trat es wieder in den äußeren Mantel ein. Kurz hinter dem Austritt aus dem Mantel und ebenso aus den Deckelteilen wurden Thermometer durch T-Stücke in die Leitung geschaltet, sodaß an beiden Stellen die Temperatur des Wassers beobachtet werden konnte. Es wurde von unten her durch eine große Bunsenflamme geheizt.

1) loc. cit.

## Das Rührwerk.

Während das Wasser des äußeren Mantels zirkulierte, sollte das des inneren gerührt werden; der Rührer sollte auf und ab gehen und dabei die ganze Wassermenge bestreichen. Da ein einfacher Rührer einen unpraktisch hohen Hub verlangt hätte, so wurde ein dreifacher gewählt, der den Hub auf den dritten Teil eines einfachen Rührers beschränkte. Hierfür wurden drei Ringe in gleichen Abständen übereinander angeordnet und an zwei starken Stangen, die sich diametral gegenüberstanden, vereinigt.

Es war praktisch, diesen Rührer mit demjenigen für den Inhalt des Kalorimeters an einem gemeinsamen Rührwerk anzubringen, zumal beide auf und ab gehen sollten; hierfür kam eine Achse in Betracht, die mit einem Hub für jeden Rührer versehen war.

Das Treibrad wurde mit dem Elektromotor der Prytzschen Pumpe verbunden. Der Motor wurde durch einen Lampenwiderstand so reguliert, daß die Achse des Rührwerkes durchschnittlich 30 bis 33 Umdrehungen in der Minute machte. Ein vollkommen gleichmäßiger Gang, der sehr erwünscht gewesen wäre, ließ sich infolge der starken Schwankungen in der städtischen Leitung, die den Motor speiste, nicht erzielen.

Der Rührer für den Kalorimeter-Inhalt mußte besonders sorgfältig ausgeführt werden, vor allem mußte der Spielraum seiner Schwingungen im Kalorimeter, die sich nicht vollständig vermeiden ließen, weniger als 1 mm betragen. Denn der Rührer wurde aus praktischen Gründen so eingerichtet, daß durch ein Loch in der Rührerplatte das Beckmann-Thermometer ragte und durch ein anderes die Kalorifere hindurchfiel. Wenn nun der Rührer während seines Ganges in Schwingungen von ungefähr 1 mm Amplitude geraten wäre, so würden diese Schwingungen auf die Kalorifere übertragen worden sein, diese hätte infolgedessen mit dem Rührer zusammenstoßen und von ihm hin und her geschleudert werden können; dadurch würde dann das Beckmann-Thermometer gefährdet worden sein. Diesem Übelstande wurde vorgebeugt, indem die Schwingungs-Amplitude des Rührers auf weit weniger als 1 mm herabgedrückt wurde.

Ferner wurde der ins Kalorimeter tauchende Teil des Rührers so eingerichtet, daß er sich leicht vom anderen Teile trennen ließ. Hierfür waren folgende Gründe maßgebend: Erstens mußte der Rührer immer gut gereinigt werden, bevor er mit dem Kalorimeter-

Inhalt in Berührung kam; zweitens blieb beim Auseinandernehmen der Versuche immer etwas vom Inhalte des Kalorimeters am Rührer haften, was für die den Versuchen folgende Wägung würde verloren gewesen sein, wenn der Rührer nicht mitgewogen werden konnte. Die Trennung wurde innerhalb des Raumes, in welchem das Kalorimeter Aufstellung fand, vorgenommen.

Es war beabsichtigt, einen Rührer zu schaffen, dessen Hub sich stetig ändern ließ bis zu seiner größten Höhe von 12 cm; diese Höhe entsprach derjenigen des Kalorimeters. Am praktischsten hierfür erschien eine exzentrische Scheibe, die bei ihrer Drehung den Rührer hob und senkte, und deren Exzentrizität stetig von 0 bis 6 cm verändert werden konnte, sodaß der Hub je nach der Stellung der Scheibe 0 bis 12 cm betrug. Die Scheibe hatte einen Durchmesser von 12 cm und wurde in der Mitte der Achse des Rührwerkes so befestigt, daß ihre Exzentrizität sich sehr leicht ändern ließ, ohne daß dabei an der übrigen Apparatur irgend etwas zu geschehen brauchte. Um die Scheibe wurde ein starker Messingreifen gelegt, der an einem Gelenk die für den Kalorimeter-Rührer bestimmte Messingstange trug. In diesem Reifen drehte sich der Exzenter und hob und senkte dabei den Reifen nebst der daran hängenden Rührerstange. Diese lief in mehreren Führungen, durch welche die Schwingungs-Amplituden des Rührers auf weit weniger als 1 mm herabgedrückt wurden. Das untere Ende der Rührerstange befand sich dauernd im Kalorimeter-Raum. Es trug eine senkrecht aufgeschraubte zweizinkige Gabel, auf welche der eigentliche Rührer geschoben werden sollte. Da die Gabel aufgeschraubt wurde, so konnte sie in jeder beliebigen horizontalen Stellung festgehalten werden, was für das Zusammensetzen der Versuche von Bedeutung war.

Der Rührer selbst bestand aus einer kreisrunden Platte, auf welche senkrecht dicht am Rande ein Stab aufgelötet war; die Platte hatte einen Durchmesser von 64 mm. Platte und Stab bestanden aus vergoldetem Messing. Der ganze Rührer wog 25,8 g, sein Wasserwert betrug also 2,4 g, das ist ungefähr $^1/_2$ % der Wärme-Kapazität des Kalorimeter-Inhaltes. In die Platte wurden zwei kreisrunde Löcher von je 21 mm Durchmesser gesägt; durch das eine sollte das Beckmann-Thermometer gesteckt werden, durch das andere die Kalorifere fallen. Außerdem wurden einige Löcher von beliebiger Gestalt in die Platte gesägt, damit dem Rührer möglichst wenig Widerstand vom Kalorimeter-Inhalte geboten

würde; auch wurde dadurch verhindert, daß der Rührer die Flüssigkeit aus dem Kalorimeter schleuderte.

Bei der Befestigung des Rührers am Rührwerk war es eine Hauptsorge, daß keine Wärmeleitung vom Rührer auf die Befestigung stattfand, damit der Temperatur-Gang des Kalorimeters nicht zu stark davon beeinflußt würde. Deshalb wurde in das freie Ende des Rührerstabes ein Gewinde geschnitten und in ein Klötzchen aus Hartgummi geschraubt.

Die aus der Figur ersichtliche eigentümliche Form der Konstruktion für die Befestigung des Rührers war aus folgenden Gründen gegeben worden: Zunächst war es technisch am einfachsten, wenn der Rührer senkrecht zur Gabel befestigt wurde; bei einem Hub von 12 cm würde die Konstruktion, wenn sie über der Gabel gestanden hätte, gegen den Deckel der Kalorimeter-Umhüllung gestossen sein; deshalb wurde sie von unten her in die Gabel eingeführt. Ferner war es für die Hantierung beim Ansetzen der Versuche gut, wenn die Konstruktion sich auf der dem Beobachter entgegengesetzten Seite des Kalorimeters befand, ohne daß die Bewegungsfreiheit des Rührers, wenn er in horizontaler Richtung verschoben werden sollte, beeinträchtigt wurde. Von allen in Erwägung gezogenen Formen der Konstruktion zeigte sich die angegebene als die den Zwecken am meisten entsprechende. Gestattete der Exzenter die Regulierung der Hubhöhe von 0 bis 12 cm, so ließ sich außerdem die Höhe des Rührers durch Verschieben in einem mit Führung versehenen Rohr *a* um etwa 2 cm stetig variieren. Hiermit war die Möglichkeit beliebiger Änderungen in der vertikalen Stellung des Rührers gegeben. Seine horizontale Stellung ließ sich ebenfalls beliebig ändern; es brauchte nur die Führung in dem Schlitz der Platte *b* und in der Gabel *c* und die Gabel selbst verschoben zu werden.

Beim Ansetzen der Versuche wurde das gefüllte Kalorimeter mit dem Zinkbecher in den inneren Raum der Umhüllung gestellt ungefähr an den Platz, den es während der Versuche einnehmen sollte; dann wurde der Rührer hineingetaucht und in der Gabel befestigt. Erst sobald der Deckel auf die Umhüllung gesetzt war, konnte dem Kalorimeter und dem Rührer der definitive Platz angewiesen werden, wobei die Einbuchtungen in dem einen der Deckelteile von Nutzen waren, weil dadurch der Zugang zum Kalorimeter und Rührer möglich gemacht wurde.

## Die Kalorifere.

Bei der Wahl des Materials für die Kalorifere mußte folgendes in Betracht gezogen werden: Die Kalorifere sollte so viel Wärme an den Kalorimeter-Inhalt abgeben, daß der kleinste durch sie hervorgerufene Effekt noch innerhalb der Fehlergrenze von 2 ‰ des Gesamtresultates meßbar war. Dies könnte durch eine möglichst hohe spezifische Wärme der Kalorifere erreicht werden. Ferner durfte ihr Volumen nicht zu groß sein, damit die Konstruktion der Apparatur nicht zu sehr kompliziert wurde, wie es hauptsächlich beim Rührer der Fall gewesen sein würde, und sie mußte dabei doch möglichst schwer sein, damit ihre Wärme-Kapazität möglichst groß wurde. Alle gewünschten Eigenschaften weist Kupfer auf; seine spezifische Wärme ist rund 0,09, sein spezifisches Gewicht ungefähr 8,7.

Es war nicht nötig, chemisch reines Kupfer zu nehmen, weil seine spezifische Wärme bei den in Betracht kommenden Temperaturen noch unbekannt war und deshalb diejenige der Kalorifere doch noch festgestellt werden mußte. Daher wurde käufliches, gegossenes Kupfer genommen. Für eine obere Grenze in der Größe der Kalorifere war folgende Überlegung bestimmend: Zunächst sollte die Kalorifere aus den angegebenen Gründen eine möglichst große Wärme-Kapazität besitzen. Wenn sie aber ein zu großes Volumen hatte, so konnte sie beim Eintauchen ins Kalorimeter dessen Niveau so sehr heben, daß ein großer Teil nicht mehr von dem auf eine bestimmte Höhe eingestellten Rührer, der stets innerhalb der Flüssigkeit bleiben mußte, bestrichen wurde; dadurch würde die von der Kalorifere übertragene Wärme ungleichmäßig verteilt worden sein. Dasselbe mußte geschehen, wenn die Kalorifere auf den Boden des Kalorimeters fiel; es war also am praktischsten, wenn sie eine geeignete Länge besaß und dabei im Kalorimeter hing, sodaß der Rührer an ihr vorbeistreichen und ihre Wärme gleichmäßig verteilen konnte.

In Anbetracht der Größenverhältnisse des Kalorimeters entsprach diesen Wünschen am besten eine zylindrische Kalorifere von 75 mm Länge und 14 mm Durchmesser. Bei diesen Maßen hob sie das Niveau des Kalorimeter-Inhaltes um ungefähr 1 mm; dies brachte keine Störung für die Messungen hervor. Aus praktischen Gründen wurden ihre Enden etwas zugespitzt. In das eine Ende wurde in der Richtung der Längsachse eine sehr kleine Öse

geschraubt und mit Silber darin verlötet; dann wurde die ganze Kalorifere vergoldet. Sie wog 88,230 g. Durch die Öse wurde ein weißer, nicht abfärbender Faden Stickseide gezogen; er war kräftig genug, den beim Fallen der Kalorifere entstehenden plötzlichen Ruck während einer ziemlich großen Anzahl von Versuchen auszuhalten. Seine Länge wurde so bemessen, daß die Kalorifere vollständig in den Kalorimeter-Inhalt tauchte und dabei stets 10 mm unter dessen Niveau blieb. Infolgedessen tauchte die Schleife des Fadens immer um den gleichen Betrag ebenfalls hinein; dies war wichtig, denn sonst würde nicht stets die gleiche Wärmemenge dem Kalorimeter zugeführt worden sein. Dies hatte zur Folge, daß die spezifische Wärme nicht der Kalorifere allein, sondern von (Kalorifere + 20 mm Faden) gemessen wurde. Für die Messungen war dies aber ganz gleichgültig; es kam ja nur darauf an, die Wärmemenge zu bestimmen, die dem Kalorimeter zugeführt wurde. Unter dem Begriff Kalorifere ist daher im folgenden immer (Kalorifere + 20 mm Faden) verstanden.

Die Kalorifere mußte auf eine Temperatur gebracht werden, die von derjenigen des Kalorimeter-Inhaltes verschieden war; je größer der Temperatur-Unterschied, um so größer der Effekt. Hierbei war es gleichgültig, ob die Temperatur der Kalorifere über oder unter derjenigen des Kalorimeters lag. Später ergab es sich, wie noch gezeigt werden wird, daß es besser war, eine höhere Temperatur zu wählen. Es konnte jedoch nicht vorteilhaft sein, den Erhitzungs-Apparat für die Kalorifere in der Kalorimeter-Umhüllung unterzubringen; hiergegen sprach außer rein praktischen Gründen der Umstand, daß dann bei der Verschiedenheit der Temperaturen im Kalorimeter-Raum Wärmeströmungen aufgetreten wären, die den Versuchen schädlich werden mußten.

Der Erhitzungs-Apparat mußte die Kalorifere vollkommen umschließen, damit er ihr seine Temperatur vollständig mitteilen konnte. Die Temperatur mußte gemessen werden und der Apparat in einem bestimmten Augenblick plötzlich geöffnet werden können; im gleichen Augenblick mußte die Kalorifere ihn ohne Widerstand verlassen und ins Kalorimeter fallen. Als praktischste Erhitzungs-Temperatur wurde diejenige des siedenden Wassers gewählt. Der Wasserdampf sollte den Apparat durchströmen, ohne die Kalorifere zu berühren.

In dem Boden eines geschlossenen Messingzylinders von 98 mm Höhe und 50 mm Durchmesser wurde ein konzentrisches Loch von

14 mm Durchmesser ausgespart. Auf dieses Loch wurde im Innern des Zylinders ein oben geschlossener Zylinder von gleichem Durchmesser wie das Loch und 82 mm Höhe aufgelötet; er war dazu bestimmt, die Kalorifere aufzunehmen, die sich eng an die Wandungen schmiegte, aber noch so viel Spielraum hatte, daß sie ohne wesentliche Reibung herausgleiten konnte. Der Hohlraum zwischen den Wandungen beider Zylinder sollte von Dampf durchströmt werden; durch den Umstand, daß die Kalorifere dicht an der Wandung des inneren Zylinders lag, wurde eine rasche und vollkommene Wärmeleitung vom Dampf auf die Kalorifere ermöglicht. Da diese an einem Faden hängen sollte, so wurden die oberen Grundflächen beider Zylinder in der Richtung der Längsachse durchbohrt und die entstandenen Löcher durch ein kurzes, enges Röhrchen verbunden; durch dieses wurde der Faden geführt. Zur Verminderung der Reibung wurde ein nach unten spitz zulaufendes Glasröhrchen hineingesteckt, dessen Spitze einen so kleinen Durchmesser hatte, daß der Faden noch eben ohne Widerstand hindurchgleiten konnte. Die Form des Glasröhrchens wurde so gewählt, um den Zutritt der Außenluft zu dem inneren Zylinder zu verhindern. Durch ein Rohr oben im Mantel des äußeren Zylinders konnte der Wasserdampf in den Hohlraum hineinströmen, auf der entgegengesetzten Seite unten durch ein Rohr wieder austreten.

Der innere Zylinder mußte nun noch mit einer Klappe versehen werden, die ihn schloß und die Kalorifere während der Erhitzungsdauer festhielt; sie mußte dazu die Eigenschaft besitzen, sich in einem gegebenen Augenblick plötzlich öffnen zu lassen und dabei die Kalorifere frei zu geben. Als geeignetste Form, die den Anforderungen am besten genügte und am wenigsten technische Schwierigkeiten bot, erschien eine Klappe, die sich in der Mitte teilte und ebenso wie der Hohlraum von Dampf durchströmt wurde. Die Konstruktion wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Klappe, die denselben Durchmesser hatte wie der äußere Zylinder, bestand aus zwei gleichen Hälften, deren jede für sich einen geschlossenen Hohlraum bildete. Unter eine der Hälften wurde ein Blech gelötet, das über ihren Trennungsschnitt griff, wodurch dieser gegen Luftströmungen von unten her gesichert wurde. Jede Hälfte wurde, an je einer Achse leicht drehbar, am äußeren Mantel befestigt. An jeder Hälfte wurde ein Anschlag angebracht, damit die Klappe sich nicht verschieben konnte. Sie wurden von einer Gabel zusammengehalten, deren Zinken durch eine Öse an jeder Klappen-

hälfte gesteckt wurden; der Stiel der Gabel lief durch zwei Ösen als Führungen am äußeren Zylinder. Zwei weitere Ösen an den Hälften wurden durch eine starke Spiralfeder aus Stahldraht miteinander verbunden; diese war gespannt, solange die Hälften geschlossen waren. Wurde nun die Gabel aus den Ösen gezogen, so riß die Feder die beiden Hälften auseinander, dadurch wurde der Kalorifere der Weg freigemacht; diese konnte infolgedessen ungehindert aus dem inneren Zylinder herausfallen. Von der Gabel führte ein Bindfaden zum Beobachter, wodurch diesem die Möglichkeit gegeben wurde, die Gabel hochzuziehen, ohne seinen Standort am Ablese-Fernrohr des Beckmann-Thermometers während der Fallzeit der Kalorifere verlassen zu müssen.

Jede Klappenhälfte erhielt zwei Röhren als Dampfleitung. Der Dampf wurde aus dem äußeren Zylinder durch das eine Rohr in eine der Hälften geleitet, durchströmte diese, trat durch das andere Rohr aus und wurde in gleicher Weise von hier aus durch die zweite Hälfte geleitet. Von dieser wurde er durch ein Glasrohr in einen Kolben geführt, wo er sich kondensierte. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Röhren bestanden aus schwarzem nahtlosen Schlauch.

Zum Messen der Temperatur des Dampfes wurde durch einen kleinen Ansatz auf dem äußeren Zylinder ein kurzes Siede-Thermometer von oben her in den Hohlraum geführt. Das Instrument war in Zehntelgrade geteilt; die Teilstriche waren so weit voneinander entfernt, daß die Hundertstelgrade bequem mit dem unbewaffneten Auge geschätzt werden konnten. Der Ansatz hatte einen etwas größeren Durchmesser als das Thermometer, sodaß ein kleiner Spalt zwischen ihnen frei blieb. Über beide gemeinsam wurde eine Glasröhre gestülpt und mit einem Kitt aus Bleiglätte und Glyzerin festgekittet. Jedesmal vor dem Ansetzen der Versuche wurde der Kitt erneuert. Die Glasröhre war an ihrem freien Ende geschlossen, trug aber kurz unter diesem Ende einen seitlichen Ansatz; dieser wurde durch einen Schlauch mit der Leitung verbunden, die den Dampf aus dem Erhitzungsapparat in den Kondensationskolben führte. Der Dampf strömte jetzt nicht allein durch den Hohlraum zwischen den Zylindern und durch die Klappe, sondern strich auch am Thermometer vorbei. Diese Einrichtung hatte den Zweck, das ganze Thermometer mit der Temperatur zu umgeben, in welche seine Quecksilberkugel tauchte, infolgedessen konnte jede Korrektion des Fadens fortfallen. Das Thermometer wurde häufig geeicht, um

zu prüfen, ob der Siedepunkt sich nicht verschöbe; dies war nicht der Fall. Da das Instrument außerdem richtig eingestellt war, so brauchte seine Ablesung keine Korrektion zu erfahren.

Der Dampf wurde in einem großen Kolben aus Jenaer Gerätеglas erzeugt; dieses Material hat den Vorzug, daß es über der offenen Bunsenflamme erhitzt werden darf, infolgedessen war die Dampfentwicklung stärker, als wenn der Kolben auf einem Drahtnetz gestanden hätte. Zur Vermeidung des Siede-Verzuges lagen auf dem Boden des Kolbens einige Stücke Messingdraht. Durch eine kurze Glasleitung, die von zwei übereinander geschobenen dicken Glasröhren zum Schutze gegen die Außentemperatur umgeben war, wurde der Dampf in den Erhitzungsapparat geführt.

Jedesmal vor der ersten Beobachtung blieb die Kalorifere 30 Minuten lang im Apparat, damit sie die Temperatur des Dampfes annehmen konnte. Die Dampfzufuhr wurde während der Beobachtung nicht unterbrochen, der Apparat behielt also seine Wärme und brauchte nicht mehr, wie beim Beginn, vom Dampf erst auf die nötige Temperatur gebracht zu werden; daher genügten für die folgenden Versuche 25 Minuten, um der Kalorifere die Temperatur des Dampfes mitzuteilen.

Der Erhitzungs-Apparat mußte über dem Kalorimeter so angebracht werden, daß die Längsachse der Kalorifere genau durch den Mittelpunkt des einen Loches in der Rührerplatte ging, das für die Kalorifere bestimmt war; wenn nämlich die Kalorifere nicht genau konzentrisch in diesem Loche hing, so wurde sie hin und her geschleudert. Die Fallhöhe der Kalorifere blieb immer die gleiche; sie betrug 42 cm.

Da der Zwischenraum zwischen den Deckelteilen der Kalorimeter-Umhüllung mit Watte verstopft wurde, so mußte für die Kalorifere ein Weg durch sie hindurch geschaffen werden. Dies geschah auf einfache Weise durch ein 3 cm weites Glasrohr, das genau unter dem Erhitzungs-Apparat durch die Watte gesteckt und hier von einer Klammer festgehalten wurde. Das Rohr wurde so eingestellt, daß die Kalorifere beim Fallen seine Wandung nicht berührte. Es wurde mit dicker Asbestpappe geschlossen, damit der Kalorimeterraum nicht von Luftströmungen betroffen wurde. Ganz kurz vor dem Fallen der Kalorifere wurde die Pappe fortgezogen. Sie trug bis zu ihrem Mittelpunkt einen Schlitz, der sofort nach dem Fallen der Kalorifere über deren Faden geschoben wurde. Der Kalorimeter-Raum blieb also während der Versuchsdauer ge-

schlossen. Nach jedem Versuch wurde die Kalorifere sorgfältig mit Filtrierpapier gereinigt, bevor sie wieder in ihren Apparat kam, und ebenso die weite Glasröhre, die beim Herausziehen der Kalorifere aus dem Kalorimeter benetzt wurde.

Angesichts der Fallhöhe von 42 cm war die Geschwindigkeit, mit der die Kalorifere auf die Oberfläche des Kalorimeter-Inhaltes traf, so groß, daß im Augenblicke des Eintauchens jedesmal viel Flüssigkeit aus dem Kalorimeter geschleudert wurde. Hierunter mußte naturgemäß die Genauigkeit der Messungen leiden. Diesem Übelstande sollte eine Bremse abhelfen, die in Tätigkeit trat, sobald die Kalorifere zwei Zentimeter über dem Kalorimeter angelangt war; in diesem Augenblicke bewirkte die Bremse, daß die Kalorifere nun mit verringerter Geschwindigkeit ins Kalorimeter weiterglitt. Folgendermaßen wurde die Bremse konstruiert: In einen aus starkem Blech verfertigten Kasten wurde eine Glasröhre geklemmt; zwei gegenüberliegende Seiten des Kastens blieben offen, damit die Röhre herausgenommen werden konnte, doch waren an einer der offenen Seiten Stützen für die Röhre angebracht. Diese stand innerhalb des Kastens auf einem starken Drahtring, der nicht vollständig geschlossen war. Ihr unteres Ende lief in eine offene Spitze aus; oben war sie vollständig offen. Die Spitze lag auf der Längsachse des Glasrohres; in ihrer Richtung waren in die Schmalseiten des Kastens Löcher gebohrt. Durch die beiden Löcher und die Spitze sollte der Faden der Kalorifere laufen. Die Löcher wurden aufgeschlitzt, damit sie für den Faden zugänglich wurden; dieser wurde mit Hilfe kleiner Ösen darin gehalten. Das freie Ende des Fadens erhielt einen Anschlag, der beim Fallen der Kalorifere auf die obere Schmalseite des Kastens aufschlug. Der Faden wurde nun mit Watte umwickelt und diese in die Glasröhre gepreßt. Die Watte sorgte für die Regulierung der Geschwindigkeit, mit welcher die Kalorifere fallen sollte. Zu diesem Zwecke brauchte die Watte nur ein wenig aus dem Glasrohr herausgezogen oder weiter hineingedrückt zu werden, bis die gewünschte Geschwindigkeit erreicht war. Diese Regulierung mußte bei jeder Erneuerung des Fadens stattfinden. Die Bremse wurde über dem Erhitzungs-Apparat der Kalorifere aufgestellt und beim Ansetzen der Versuche so zurechtgerückt, daß die Längsachsen der Bremse und des Erhitzungs-Apparates eine Gerade bildeten, welche gleichzeitig durch den Mittelpunkt des für die Kalorifere bestimmten Loches

in der Rührerplatte lief. Unter diesen Umständen mußte die Kalorifere genau konzentrisch durch dieses Loch fallen.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kalorifere ins Kalorimeter fiel, ohne Flüssigkeit herauszuschleudern, blieb trotz der Bremsung noch so groß, daß die Kalorifere keine wesentliche Einbuße in ihrer Temperatur erleiden konnte. Immerhin war es aber geboten, dies auch experimentell festzustellen. Bei jeder der Versuchs-Temperaturen zwischen 20° und 70° wurden je sechs Beobachtungen gemacht, davon vier in regelrechter Weise. Bei den zwei anderen wurde die Kalorifere beim Verlassen des Erhitzungsapparates nicht, wie bei den regelrechten Versuchen, sofort ins Kalorimeter gelassen, sondern aufgehalten und über dem Kalorimeter hin und her bewegt in der Richtung ihrer Längs-Achse; dies wurde jedesmal 100 Sekunden lang ausgeführt. Dann wurde die Kalorifere ins Kalorimeter gelassen. Während der 100 Sekunden mußte sie von ihrer Temperatur einen meßbaren Teil verloren haben. Da die Fallzeit der Kalorifere während der regelrechten Versuche noch nicht $^1/_3$ Sekunde betrug, so konnte der während dieser kurzen Zeit eingetretene Wärme-Verlust gegenüber demjenigen während der 100 Sekunden eingetretenen, der selbst sehr klein war, bei der Vergleichsrechnung vernachlässigt werden. Hiernach ergab sich nämlich, daß bei den regelrechten Versuchen in der kurzen Fallzeit der größte Wärme-Verlust der Kalorifere noch nicht $^1/_5$ kal. betrug; dies war bei der tiefsten Kalorimeter-Temperatur, bei 20°, wo der Verlust naturgemäß am größten sein mußte. Am kleinsten war er bei 70°; hier betrug der Verlust noch nicht $^1/_{10}$ kal. Da wenigstens $^1/_2$ kal. nötig war, um bei $^1/_2$ Liter Kalorimeter-Inhalt das Beckmann-Thermometer um 0°001 zu erhöhen, so konnte der Verlust bei allen Versuchen vernachlässigt werden.

Es wurde überlegt, bei den höheren Temperaturen die Kalorifere unter die Temperatur des Kalorimeters abzukühlen, wodurch größere Effekte erzielt worden wären. Dasselbe hätte schließlich, wenn die Temperatur der Kalorifere von nahezu 100° beibehalten wurde, auch dadurch erreicht werden können, daß bei den hohen Temperaturen eine größere Kalorifere in Anwendung kam; dann hätten aber auch bei den übrigen Apparaten Änderungen stattfinden müssen, weil ihre Abmessungen alle voneinander abhängig waren. Dies würde also unnütze Komplikationen in der Apparatur verursacht haben. Aber auch dem Plane, die Temperatur der Kalorifere,

wenn ihre Maße im übrigen nicht verändert wurden, unter derjenigen des Kalorimeters zu halten, traten Schwierigkeiten entgegen, die in der Forderung einer konstanten Temperatur des die Kalorifere abkühlenden Apparates lagen. Als solcher wurde der Erhitzungs-Apparat benutzt, indem statt des Dampfes Leitungswasser hindurchgeschickt wurde. Aber selbst nach mehrstündigem Laufen schwankte dessen Temperatur so sehr, daß von dieser Art der Abkühlung abgesehen werden mußte. Gleichzeitig machte sich dabei ein Fehler bemerkbar, der zum Aufgeben des ganzen Planes zwang. Obwohl unter dem Erhitzungs-Apparat sehr dicke Asbestpappe lag, drang die Kälte dennoch in den Kalorimeter-Raum und brachte die Temperatur des Kalorimeters so rasch zum Sinken, daß die Beobachtungen ungenau wurden. Anfangs wurde das rasche Sinken auf Luftströmungen zurückgeführt, die vielleicht auf irgend eine Weise sonst in der Kalorimeter-Umhüllung auftraten; es zeigte sich jedoch, daß unter sonst gleichen Umständen das Sinken nur eintrat, wenn im Erhitzungs-Apparat kühlere Temperatur herrschte als im Kalorimeter. Dies war Grund genug, von einer niedigeren Temperatur der Kalorifere abzusehen. Daß der wärmere Erhitzungs-Apparat auf die Temperatur des Kalorimeter-Raumes keinen Einfluß gewann, konnte nur darauf zurückzuführen sein, daß die wärmere Luft nicht sank, sondern sofort in die Höhe stieg.

### Das Beckmann-Thermometer.

Das Beckmann-Thermometer, das bei der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, mußte speziell für die Apparatur angefertigt werden, weil die käuflichen Thermometer nicht lang genug sind. Das von Götze in Leipzig hergestellte Intrument hatte eine Länge von 70 cm, davon maß der in die Kalorimeter-Umhüllung tauchende Teil unterhalb der Skala 35 cm. Die Skala hatte einen Meßbereich von $6^{0}7$; jeder Grad war 36 mm lang und in hundert gleiche Teile geteilt, sodaß sich noch Zweitausendstelgrade bequem mit Hilfe eines Fernrohres schätzen ließen. Der Wasserwert des ins Kalorimeter tauchenden Teiles betrug im Mittel 0,53 g.

Das Thermometer, das durch ein Loch der Rührerplatte ins Kalorimeter tauchte, wurde von zwei Klammern gehalten. In diesen Klammern saß das Thermometer nur ganz lose; es konnte nämlich vorkommen, daß die Kalorifere falsch fiel und die Rührerplatte

verbog, diese würde dann das Thermometer festgeklemmt und zerbrochen haben. Bei der getroffenen Anordnung hob nun in einem solchen Falle die Rührerplatte bei ihrer Bewegung das Thermometer einfach hoch, ohne es weiter in Gefahr zu bringen. Die Skala wurde von hinten her durch eine kleine Metallfaden-Glühlampe beleuchtet. W. Louguinine[1]) verwendet dafür eine Geißlersche Röhre aus Uranglas, die »den Mantel des Thermometers fast nicht erwärmt«; bei seinem Thermometer wurden nur $^1/_{500}{}^0$ geschätzt. Diese von Louguinine für bequem gehaltene Methode der Beleuchtung ist eine überflüssige und kostspielige Vorsichtsmaßregel. Bei der vorliegenden Arbeit wurden die geringen Wärmestrahlen der kleinen Glühlampe durch einen kleinen, geölten Schirm aus Papier, der an der Lampenfassung angebracht wurde, geschwächt; es zeigte sich, daß sie so keinen meßbaren Einfluß auf das Thermometer ausübten. Der tote Gang der Quecksilbersäule wurde durch einen elektrisch betriebenen Klopfer, der am Thermometer selbst befestigt wurde, aufgehoben.

Da ein Fehler von $0^0001$ in der Ablesung schon einen Fehler von $2\,‰$ im Resultat verursachte, so war es unerläßlich, daß das Thermometer kalibriert wurde. Es wurde die Methode von Rudberg[2]) als die übersichtlichste gewählt. Der bequemeren Rechnung wegen wurde nur die Strecke von $0^0$ bis $6^0$ gemessen und die Strecke von $6^0$ bis $6^07$ nicht berücksichtigt, zumal auch aus praktischen Gründen während der Beobachtungen dafür Sorge getragen wurde, daß der Faden nicht über $6^0$ hinaustrat.

Es wurde mit vier Fäden gemessen, die nacheinander $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ und $^1/_5$ des Intervalles von $0^0$ bis $6^0$ betrugen. Diese Einteilung ermöglichte eine Kalibrierung von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Grad, die für die Messungen ausreichte. Jedes Faden-Ende wurde mit der Voigtschen Lupe sowohl in der Richtung von $0^0$ nach $6^0$ als auch in umgekehrter Richtung je viermal abgelesen; aus diesen acht Messungen wurde das Mittel genommen. Es ergab sich folgende, in Tausendstelgraden angegebene Kaliber-Korrektion:

1) W. Louguinine et A. Schukarew: Méthodes de Calorimetrie. Paris 1908.

2) Vergl. Müller-Pouillet: Lehrb. d. Physik. 1898.

| | ,0 | ,1 | ,2 | ,3 | ,4 | ,5 | ,6 | ,7 | ,8 | ,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | −1 | −1 |
| 1° | −1 | 0 | +1 | 0 | 0 | 0 | +1 | +1 | +1 | +2 |
| 2° | +1 | +1 | +1 | +1 | +2 | +2 | +2 | +2 | +3 | +3 |
| 3° | +3 | +3 | +2 | +2 | +2 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| 4° | +1 | +1 | +2 | +2 | +2 | +3 | +4 | +4 | +4 | +4 |
| 5° | +4 | +4 | +4 | +3 | +2 | +2 | +1 | +1 | +1 | 0 |
| 6° | 0 | | | | | | | | | |

Es wurde versucht, die von Kopp[1]) angegebene »Annäherungsformel für Rechnung mit kleinsten Quadraten beim Kalibrieren von Thermometern« auch auf die vorliegende Kalibrierung anzuwenden. Der Versuch wurde in dem Intervall von 0° bis 1° gemacht, doch wurde nicht die Länge eines Fadens zur Berechnung genommen, sondern die beobachtete Länge der Zehntelgrade, was im Prinzip auf dasselbe hinauskommt. Es zeigte sich indessen, daß das Verfahren von Kopp nur da anzuwenden ist, wo auf große Genauigkeit kein Wert gelegt zu werden braucht.

Später wurde das Thermometer auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, welche die Methode von Neumann-Thiesen[2]) anwendet, kalibriert, wobei die folgenden Korrektionen ermittelt wurden:

| | ,0 | ,1 | ,2 | ,3 | ,4 | ,5 | ,6 | ,7 | ,8 | ,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | −1 | −1 | −1 |
| 1° | −1 | −1 | −1 | −1 | 0 | 0 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| 2° | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +2 | +3 | +3 |
| 3° | +3 | +3 | +3 | +2 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| 4° | +1 | +1 | +2 | +2 | +2 | +3 | +3 | +4 | +4 | +4 |
| 5° | +4 | +4 | +4 | +3 | +2 | +2 | +1 | +1 | 0 | 0 |
| 6° | 0 | | | | | | | | | |

Bei der Ausrechnung der Beobachtungen wurden die Angaben der Reichsanstalt angewandt. Die Tabellen zeigen, daß die Kappillare des Thermometers sehr gut ausgezogen war.

Der Gradwert des Beckmann-Thermometers mußte unter verschiedenen Bedingungen festgestellt werden. Bei den kalorimetrischen Untersuchungen nämlich tauchte der untere Teil bis zur Mitte in die Temperatur, bei welcher die Beobachtungen vorgenommen wurden, während der obere Teil von der Temperatur des

1) Liebigs Annalen 93, pag. 143.
2) Vergl. Winkelmann: Handbuch d. Physik. II 1. 1906.

Zimmers und dem dicht neben dem Thermometer angebrachten Erhitzungsapparat der Kalorifere beeinflußt wurde. Bei der Feststellung der absoluten Temperatur konnte infolge der außergewöhnlichen Länge des unteren Thermometer-Teiles nur die Quecksilberkugel in die erforderliche Temperatur tauchen, weil sie sich dicht neben derjenigen des Hauptnormalthermometers, mit Hilfe dessen die absolute Temperatur ermittelt werden sollte, befinden mußte und dieses Instrument bei weitem nicht so lang war. In diesem Falle wurde also mit Ausnahme der Quecksilberkugel das ganze Thermometer von der Zimmer-Temperatur beeinflußt.

Der Gradwert mußte daher unter zwei Bedingungen ermittelt werden: erstens, wenn die untere Hälfte bis zum Beginn der Skala in das Temperaturbad der Untersuchungen tauchte und der Erhitzungsapparat der Kalorifere sich dicht neben der Skala befand; zweitens, wenn nur die Quecksilberkugel ins Temperaturbad tauchte und der ganze übrige Teil des Thermometers von der Temperatur der Umgebung beeinflußt wurde. Diese Messungen hatten zur Folge, daß während der kalorimetrischen Beobachtungen und während der Vergleichung des Beckmann-Thermometers mit dem Hauptnormalthermometer die Fadentemperatur des Differentialthermometers nicht mit Hilfe eines besonderen Instrumentes festgestellt zu werden brauchte.

Die Reichsanstalt fand folgende Gradwerte:

| Meßbereich des Beckmann-Therm. | Mittl. Temp. d. herausrag. Fad. | Gradwert. |
|---|---|---|
| 10 bis 16° | 17° | 1°001 |
| 20 » 26 | 20 | 1°005 |
| 30 » 36 | 22 | 1°009 |
| 40 » 46 | 24 | 1°013 |
| 50 » 56 | 26 | 1°017 |
| 60 » 66 | 28 | 1°021 |
| 70 » 76 | 30 | 1°024 |

Diese Werte gelten bei ganz herausragenden Faden. Bei der Ermittelung der absoluten Temperatur, auf welche das Beckmann-Thermometer eingestellt wurde, war es nun ein günstiger Zufall, daß die mittlere Temperatur des Fadens dabei nahezu mit derjenigen der vorstehenden Tabelle übereinstimmte. Nur während eines heißen Sommers kam es vor, daß bei 20° und 30° Kalorimeter-Temperatur die Umgebungstemperatur 26° bis 30° betrug, wie die in der Nähe des Beckmann-Thermometers hängenden

Instrumente zeigten; in diesen Fällen wurde die Bemerkung der Reichsanstalt berücksichtigt, daß für je 6° Abweichung gegen die angegebene mittlere Fadentemperatur der verzeichnete Gradwert um 0°001 entsprechend zu korrigieren sei.

Die absolute Temperatur des Beckmann-Thermometers wurde auf folgende Weise gefunden: Der von E. Bose[1]) konstruierte kleine Apparat zur Messung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten wurde so umgebaut, daß durch den geteilten Deckel das Beckmann-Thermometer und das Hauptnormalthermometer dicht nebeneinander hindurchgeführt werden konnten; das Wasser, in welches die beiden Quecksilberkugeln tauchten, wurde von einem auf- und abgehenden Rührer gerührt, der von einem kleinen Elektromotor getrieben wurde; an beiden Thermometern wurden elektrische Klopfer angebracht. Die Ablesungen, die mit Hilfe der Voigtschen Lupe ausgeführt wurden, geschahen in der üblichen Weise, indem zuerst das Hauptnormalthermometer, dann das Beckmannsche und schließlich wieder das erste Instrument in gleichen Zeit-Intervallen abgelesen wurden. Der Nullpunkt des Beckmann-Thermometers wurde dann berechnet, indem die hieran abgelesenen Grade mit dem Gradwert, der für die betreffende absolute Temperatur in Betracht kam, multipliziert und das Produkt von dem Hauptnormalthermometer gefundenen Werte abgezogen wurde. Die dabei erlangte Genauigkeit war ausreichend, denn das Hauptnormalthermometer war durch die Reichsanstalt von 5° zu 5° geeicht und kalibriert worden, und da es in Zehntelgrade geteilt war, so konnten noch Zweihundertstelgrade geschätzt werden; am Hauptnormalthermometer war jedesmal ein Fadenthermometer angebracht. Mußte der Bosesche Apparat geheizt werden, damit das richtige Temperaturbad vorhanden war, so wurde hin und wieder je nach der Witterung ein Fadenthermometer auch für das Beckmann-Thermometer aufgehängt; hierbei ergab sich, daß am Gradwert keinerlei Korrektion einzutreten hatte mit Ausnahme der schon erwähnten Fälle während des heißen Sommers, oder wenn bei 20° und 30° Temperatur der Bosesche Apparat geheizt wurde. In allen übrigen Fällen wurde die mittlere Temperatur, bei welcher die angegebenen Gradwerte ihre Gültigkeit haben, nahezu eingehalten. Die Empfindlichkeit des Hauptnormalthermometers und die weitgehende Genauigkeit in der Ablesung war bei der Bestimmung

1) loc. cit.

des Gradwertes in den Fällen, in welchen sich der Erhitzungsapparat der Kalorifere neben dem Beckmann-Thermometer befand, von hohem Werte. Denn da keine anderen Apparate, die sich für diese Bestimmung besser geeignet haben würden, vorhanden waren, so konnte die Messung nur mit Hilfe eines besonders feinen Quecksilber-Thermometers ausgeführt werden, dessen Kosten diejenigen einer andereren Apparatur nicht erreichten.

Nur während der kalorimetrischen Beobachtungen stand das Beckmann-Thermometer neben dem Erwärmungsapparat; es würde demnach angenehm gewesen sein, wenn der Gradwert hätte bestimmt werden können, solange die Instrumente an der Kalorimeterapparatur angebracht waren. Da dies aber aus Gründen, die schon angeführt wurden, nicht möglich war, so mußten Bedingungen geschaffen werden, die den gleichen Umständen entsprachen; es mußte also der untere Teil des Beckmann-Thermometers bis zum Beginne der Skala in dasjenige Temperaturbad tauchen, für welches der Gradwert ermittelt werden sollte, und gleichzeitig mußte neben dem Thermometer an genau der gleichen Stelle wie bei den kalorimetrischen Messungen der Erhitzungsapparat in Tätigkeit sein.

Diesen Erwägungen gemäß wurde ein weites und hohes Glasrohr, das unten etwas erweitert und zugeschmolzen wurde, mit Wasser gefüllt und so zum Temperaturbade bestimmt. Es konnte von unten geheizt werden. Als Rührer dienten sieben Platten, die ziemlich eng in das Rohr paßten; in der Mitte war bei allen ein kreisrundes Loch für die Thermometer ausgespart, und am Rande waren sie in gleichen Abständen übereinander an einer gemeinsamen Stange befestigt. An dieser wurde der Rührer mit der Hand auf und ab bewegt, er verteilte dadurch, wie festgestellt wurde, die Temperatur sehr rasch und gleichmäßig im ganzen Bade. Durch die Löcher in den Rührerplatten wurden dicht nebeneinander das Hauptnormal- und das Beckmann-Thermometer mit elelektrischen Klopfern bis in die Mitte der kugelförmigen Erweiterung des Glasrohres geführt und neben dem Beckmann-Thermometer der Erhitzungsapparat in Tätigkeit gesetzt; dieser reichte von $0^0$ bis $3^0$ der Skala. Es wurde nun von ungefähr $20^0$ bis $70^0$ in Abständen von $10^0$ zu $10^0$ der Gradwert gemessen, indem bei $0^0$, $3^0$, $4^0$, $4^05$, $5^0$ und $6^0$ verglichen wurde, nachdem der Erhitzungsapparat wenigstens eine halbe Stunde vorher in Tätigkeit gesetzt worden war. Es ergaben sich folgende Korrektionen für die von der Reichsanstalt angegebenen Gradwerte in Tausendstelgraden:

| | 0° | 1° | 2° | 3° | 4° | 5° | 6° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20° | —2 | —2 | —2 | —2 | —1 | 0 | 0 |
| 30° | —2 | —2 | —2 | —2 | —1 | 0 | 0 |
| 40° | —2 | —2 | —2 | —2 | —1 | —1 | |
| 50° | —3 | —3 | —3 | —3 | —2 | —2 | |
| 60° | —3 | —3 | —3 | —3 | —2 | —2 | |
| 70° | —3 | —3 | —3 | —3 | —2 | —2 | |

Diese Werte stellen das Mittel aus sehr vielen Beobachtungen dar; die Abweichungen vom Mittel waren nur sehr gering. Eine Lupe zum Ablesen war überflüssig, weil die Teilung der Thermometer durch die Wassermasse des Temperaturbades hinreichend vergrößert wurde; doch wurden Verkehrungen zur Vermeidung der Parallaxe getroffen.

## Die Beobachtungen.

Für die Berechnung der spezifischen Wärme der Lösungen war die Kenntnis der spezifischen Wärme der Kalorifere erforderlich; diese mußte daher ebenfalls experimentell bestimmt werden. Als Einheit für beide wurde die spezifische Wärme des Wassers zugrunde gelegt. Hierfür liegen zahlreiche Beobachtungen vor; es kamen aber nur die in neuerer Zeit festgestellten Werte in engere Wahl, weil angenommen werden durfte, daß diese infolge der gesteigerten Empfindlichkeit der Meßmethoden eher als die bei früheren Untersuchungen gefundenen der Wirklichkeit nahe kommen. Da bei der vorliegenden Arbeit die spezifische Wärme des Wassers bis etwas über 70° bekannt sein mußte, so konnten nur die Untersuchungen von Lüdin[1]) und von Barnes[2]), die über 70° hinausgingen, in Erwägung gezogen werden. Die von Barnes gefundenen Werte[3]) waren mit einer empfindlicheren Methode festgestellt als diejenigen von Lüdin und wurden aus diesem Grunde als Einheit für die spezifische Wärme der Kalorifere sowohl wie der Lösungen genommen (Kurve I).

In Tabellenwerken, auch in den von Landolt und Börnstein herausgegebenen »Physikalisch-chemischen Tabellen«, wird leider in den Rubriken der spezifischen Wärme niemals angegeben, auf welche Einheit sich der verzeichnete Wert bezieht. Wohl alle auf-

1) E. Lüdin: Inaug.-Diss. Zürich 1895.
2) Barnes: Proceedings of the Roy. Soc. 1900. LXVII.
3) Vgl. Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tabellen. 1905.

geführten Substanzen sind mit Wasser verglichen worden bei der experimentellen Untersuchung ihrer spezifischen Wärme. Die von verschiedenen Autoren für Wasser gefundenen Werte stimmen aber nur darin überein, daß die spezifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 1 gesetzt wurde; wo dies nicht geschah, können die Angaben wenigstens auf diese Einheit umgerechnet werden. Bei sämtlichen übrigen Temperaturen weichen alle Angaben der spezifischen Wärme des Wassers aber von einander ab, vielfach sogar recht stark. So hat Barnes bei 70° den Wert 1,0001 gefunden, Lüdin dagegen 1,0091; dies ist eine Differenz von fast 1 %. Da in den Tabellen die Werte der spezifischen Wärme aller Substanzen oft auf drei oder vier Stellen angegeben werden, so kann es hiernach nicht gleichgültig sein, welche Werte für die spezifische Wärme des Wassers den Angaben zugrunde gelegt wurden.

Bei der Untersuchung sowohl der Kalorifere wie der Lösungen wurde der Inhalt des Kalorimeters mit einer dünnen Schicht Paraffinum liquidum bedeckt, das von den zu untersuchenden Substanzen nicht angegriffen wird. Hierfür waren zwei Gründe maßgebend: Erstens wurde die Verdunstung des Kalorimeter-Inhaltes verhindert, zweitens konnten die etwa im Kalorimeter-Raume vorhandenen Wasserdämpfe nicht die Lösung selbst erreichen und dadurch ihren Prozentgehalt beeinflussen.

Das Paraffinum liquidum mußte chemisch rein sein. Da immer ½ Liter gereinigt wurde und dieses für mehrere Wochen ausreichte, so mußte sowohl ganz frisches als auch mehrere Wochen altes geprüft werden, und schließlich solches, das mit Wasserdämpfen in Berührung gekommen war. Die Untersuchung, die mit Hilfe einer Quecksilber-Kalorifere ausgeführt wurde, ergab aber keinen Unterschied in der spezifischen Wärme, vielmehr lieferten die Prüfungen übereinstimmend folgendes Resultat:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bei | 23° | spezifische | Wärme 0,470 |
| „ | 40° | „ | „ 0,490 |
| „ | 58° | „ | „ 0,503. |

Da es feststeht, daß wenigstens bis 80° beim Paraffinum liquidum keine molekularen Umwandlungen stattfinden, so kann die spezifische Wärme bei Temperaturen, die außerhalb der experimentell bestimmten Punkte liegen, durch eine Extrapolationskurve ermittelt werden. Danach beträgt die spezifische Wärme 0,46 bei 17° und 0,51 bei 75°. In diesem Temperaturbereich steigt sie also um 10 % (Kurve II).

## Die spezifische Wärme der Kalorifere.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Kalorifere mußten folgende Größen bekannt sein:

$K$ = Gewicht der Kalorifere,
$M$ = Gewicht der Wassermenge im Kalorimeter,
$m$ = spezifische Wärme des Wassers bei der Untersuchungs-Temperatur,
$P$ = Gewicht des Paraffinum liquidum,
$p$ = spezifische Wärme des Paraffinum liquidum bei der Untersuchungs-Temperatur,
$W$ = Summe der Wasserwerte von Kalorimeter, Rührer und Beckmann-Thermometer,
$T$ = Anfangs-Temperatur der Kalorifere in Celsius-Graden,
$t$ = End-Temperatur der Kalorifere in Celsius-Graden,
$t_1$ = Anfangs-Temperatur des Wassers in Graden der Beckmann-Skala,
$t_2$ = End-Temperatur des Wassers in Graden der Beckmann-Skala,
$g$ = Gradwert des Beckmann-Thermometers bei der Untersuchungs-Temperatur.

Die spezifische Wärme der Kalorifere läßt sich dann berechnen nach der Formel:

$$k = \frac{(Mm + Pp + W)\, g\, (t_2 - t_1)}{K\, (T - t)}$$

Alle Gewichtsmessungen wurden stets auf den leeren Raum bezogen. Die Kalorifere wog 88,23 g, der Wasserwert $W = 7{,}5$ g. Diese beiden Größen blieben unverändert.

Ein Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt: Das Kalorimeter wurde sorgfältig mit Fließpapier außen und innen gereinigt, mit gewöhnlichem destillierten Wasser und dann mehrmals mit Leitfähigkeitswasser von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Adlershof bei Berlin umgespült, hierauf mit Leitfähigkeitswasser gefüllt. Während das Kalorimeter mit seinem Inhalte über einer Flamme auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, wurde eine kleine Menge Paraffinum liquidum abgewogen; es waren immer rund 24 ccm. Dieses wurde auf das Wasser gegossen; das Gefäß, in welchem es gewesen war, wurde wieder gewogen. Aus der Differenz des vollen und des leeren Gefäßes ergab sich das Gewicht des Paraffinum liquidum. Sobald das Wasser im Kalorimeter etwas über die gewünschte Temperatur erwärmt war, was mit Hilfe

eines sorgfältig gereinigten Thermometers festgestellt werden konnte, wurde das Kalorimeter mit seinem Inhalt, der jetzt aus dem Leitfähigkeitswasser und dem Paraffinum liquidum bestand, abgewogen und dann vorsichtig in den Zinkzylinder, der die Wärmestrahlung vermindern sollte, eingelassen.

Jetzt erst wurde von der Kalorimeter-Umhüllung, die schon vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht worden war, der eine Deckelteil abgehoben und das Kalorimeter hineingestellt, ungefähr auf den Platz, den es während der Beobachtungen einnehmen sollte; die definitive Stellung konnte ihm erst später angewiesen werden. Der sehr sorgfältig gereinigte und getrocknete Rührer wurde nun ins Kalorimeter getaucht, an der Gabel des Rührwerkes befestigt und seine Höhe am Exzenter reguliert. Dann wurde die Kalorimeter-Umhüllung wieder geschlossen. Der Motor der Rührvorrichtung wurde in langsamen Gang gesetzt und das Kalorimeter nebst dem Zinkbecher so verschoben, daß der Rührer sich konzentrisch im Kalorimeter bewegte; bei dieser Operation wurde durch die Ausbuchtungen des Deckels hindurch in den inneren Raum der Kalorimeter-Umhüllung gegriffen. Der Motor wurde wieder abgestellt, die weite Glasröhre, durch welche die Kalorifere fallen sollte, und der Erhitzungsapparat mit der gereinigten und trockenen Kalorifere über der Ausbuchtung, unter welcher das Kalorimeter sich befand, angebracht. Die Kalorifere wurde vorsichtig ins Kalorimeter hinabgelassen und ihr Erhitzungsapparat so lange verschoben, bis die Kalorifere konzentrisch in dem für sie bestimmten Loche der Rührerplatte hing. Hierauf wurde über dem Erhitzungsapparat die Bremse für die Kalorifere aufgestellt, wobei darauf geachtet wurde, daß der Faden, an welchem die Kalorifere hing, eine gerade Linie bildete. Die Kalorifere wurde wieder hochgezogen, bis sie in der weiten Glasröhre angekommen war. Diese wurde aus ihrer Klammer gelöst und gereinigt, die Kalorifere wurde sehr sorgfältig mit Fließpapier getrocknet und in den Erhitzungsapparat zurückgeschoben. Der auf diese Weise entstandene Verlust an Kalorimeter-Inhalt wurde in der Berechnung des Versuches berücksichtigt. Die Glasröhre wurde an ihrem Platz befestigt und zwischen sie und den Erhitzungsapparat Asbestpappe geschoben. Dann wurde das Beckmann-Thermometer, an welchem ein elektrischer Klopfer saß, konzentrisch durch das für ihn bestimmte Loch der Rührerplatte ins Kalorimeter gelassen; seine Lage mußte vertikal sein.

Hierauf wurden alle Öffnungen im Deckel der Kalorimeter-Umhüllung mit Watte verstopft.

Der Motor wurde nun in dauernde Tätigkeit gesetzt. Über das Siede-Thermometer im Erhitzungsapparat wurde die Glasröhre geschoben und die Verbindung des Erhitzungsapparates mit dem Dampfkolben und der Abzugsröhre für den Dampf hergestellt. Noch bevor der Dampf in den Apparat einströmte, wurde die Glasröhre festgekittet; der Dampf erhärtete den Kitt nachher sehr rasch.

Sobald der Dampf eine halbe Stunde lang durch den Erhitzungsapparat geströmt war, wurde der Klopfer des Beckmann-Thermometers in Tätigkeit gesetzt; das Siede-Thermometer wurde durch das brodelnde Kondenswasser, das sich beim Beginne der Dampfentwicklung im Erhitzungsapparat bildete, genügend erschüttert. Nun begann die Ablesung des Beckmann-Thermometers durch ein in vertikaler Richtuug verschiebbares Fernrohr; sie wurde in gleichen Zeit-Intervallen von je 10 Sekunden vorgenommen und hatte den Zweck, nicht nur den Temperaturanstieg des Kalorimeters, den dieses durch die Kalorifere erfahren sollte, sondern auch die Größe der Temperaturänderung festzustellen, die durch Strahlung und Leitung im Kalorimeter hervorgerufen wurde. Für diese Korrektion war es nötig, daß vor dem Einlassen der Kalorifere ins Kalorimeter und eine gewisse Zeit nachher der Temperaturgang des Kalorimeters beobachtet wurde. Da dies in möglichst regelmäßigen Zeitabschnitten geschehen mußte, so wurde neben dem Fernrohr eine feine Stoppuhr aufgehängt, die bequem mit einem Auge abzulesen war, während das andere Auge durch das Fernrohr blickte.

Am Ende des neunten Zeit-Intervalles wurde die Asbestpappe zwischen Erhitzungsapparat und Glasröhre weggezogen, das Siede-Thermometer, das schon mehrmals beobachtet worden war, abgelesen und $^1/_3$ Sekunde vor dem Ende des zehnten Intervalles die Gabel des Erhitzungsapparates mit Hilfe des Bindfadens, den der Beobachter in der Hand hielt, hochgezogen, sodaß die Kalorifere frei fallen konnte; gleichzeitig wurde am Ende des zehnten Intervalles, kurz bevor die Kalorifere das Kalorimeter erreichte, noch einmal das Beckmann-Thermometer abgelesen. Dann wurde rasch die Asbestpappe mit dem Schlitz zwischen Erhitzungsapparat und Glasröhre geschoben, wodurch der Kalorimeter-Raum wieder gegen die Einwirkung der Außentemperatur abgeschlossen wurde. Die Temperatur im Kalorimeter stieg jetzt so rasch während der folgenden zwei Intervalle, daß das Thermometer erst wieder beim

Beginn des dreizehnten Intervalles abgelesen werden konnte. Die letzte Ablesung wurde am Ende des dreißigsten Intervalles, vom Beginn der Ablesungen an gerechnet, gemacht.

Während nun der Motor weiter lief und die Dampfentwicklung für den Erhitzungsapparat in Tätigkeit blieb, wurde die Kalorifere hochgezogen, bis sie in der Glasröhre, durch welche sie gefallen, angelangt war, und dann mit dieser aus der Apparatur genommen, sorgfältig mit Fließpapier gereinigt und in den Erhitzungsapparat zurückgeschoben; die Glasröhre wurde ebenfalls gereinigt und wieder an der Apparatur befestigt. Dann wurde die Asbestpappe wieder zwischen beide Teile geschoben.

Die folgende Beobachtung wurde erst wieder nach Ablauf von mindestens 25 Minuten gemacht. Jedesmal nach zwei Versuchen wurde die Temperatur des Kalorimeters ungefähr um den gleichen Betrag, um welchen es gestiegen war, wieder erniedrigt, damit die Versuche alle innerhalb eines möglichst kleinen Temperatur-Intervalles gemacht werden konnten. Zu diesem Zweck wurde durch ein dünnwandiges Glasrohr von kleinem Lumen, das U-förmig gebogen und an weitere Rohre angeschmolzen war, kaltes Wasser gehebert; das Rohr wurde dabei durch das Loch der Rührerplatte gesteckt, das sonst für die Kalorifere bestimmt war. Dieselbe Vorrichtung diente auch dazu, die Temperatur des Kalorimeters, wenn sie vor den Versuchen die gewünschte Temperatur nicht hatte, zu erhöhen; in diesem Falle wurde heißes Wasser durch das Rohr geleitet. Der Rührer blieb während dieser Verrichtung in Tätigkeit.

Am Ende einer Versuchsreihe wurde der Motor abgestellt und die Dampfzufuhr zum Erhitzungsapparat unterbrochen. Dieser selbst wurde von der Apparatur entfernt, ebenso das Beckmann-Thermometer und die Glasröhre, durch welche die Kalorifere gefallen war. Darauf wurde der Deckelteil der Kalorimeter-Umhüllung abgehoben und der Rührer von der Gabel losgeschraubt; er blieb aber im Kalorimeter und wurde mit diesem mitgewogen, damit festgestellt werden konnte, wieviel vom Kalorimeter-Inhalt durch das Eintauchen der Kalorifere und der Abkühlungsröhre verloren worden war. Die Kalorimeter-Umhüllung wurde dann wieder verschlossen und das Kalorimeter und der Rührer nach der Wägung sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Kalorifere wurden zwischen $20^0$ und $70^0$ in Abständen von $10^0$ zu $10^0$ je sechs Beobachtungen angestellt. Die Untersuchungen der Lösungen erfolgte

in gleicher Weise wie die der Kalorifere, indem statt des Wassers die Lösungen als Kalorimeter-Inhalt genommen wurden.

### Die Berechnung eines Versuches.

Die Art der Berechnung eines Versuches sei durch folgendes Zahlenbeispiel erläutert:

Der Betrag des zur Verwendung kommenden Paraffinum liquidum wurde durch nachstehende Wägungen festgestellt:

| | | |
|---|---|---|
| Gefäß | $+ P =$ | 67,0 g |
| » | $- P =$ | 47,5 » |
| | $P =$ | 19,5 g. |

Der Kalorimeter-Inhalt:

| | | |
|---|---|---|
| Kalorimeter | $+ P + M =$ | 645,7 g |
| Kalorimeter | $=$ | 142,1 » |
| $P$ | $=$ | 19,5 » |
| | $M =$ | 484,1 g. |

Auf den leeren Raum bezogen war $M = 484{,}6$ g.

Nach den Beobachtungen wurde gleichzeitig mit dem Kalorimeter und seinem Inhalt auch der Rührer gewogen, an welchem die Vorrichtung saß, die zu seiner Befestigung an der Gabel des Rührwerkes diente. Der Rührer mit dieser Vorrichtung sei mit $R$ bezeichnet. Es betrug

| | | |
|---|---|---|
| Kalorimeter | $+ R + M + P =$ | 725,9 g |
| Kalorimeter | $+ R =$ | 224,5 » |
| | $M + P =$ | 501,4 g nach den Versuchen, |
| | $M + P =$ | 503,6 » vor » » |

Es wurden also $M + P = 2{,}2$ g durch das Eintauchen der Kalorifere und der Abkühlungsröhre verloren. Ohne wesentlichen Fehler darf angenommen werden, daß in den verlorenen $(M + P)$ sich die Menge $P$ in dem gleichen Verhältnis befand, wie im Kalorimeter die ganze Menge $P$ zur ganzen Menge $^1/_{24} \cdot 9$; in den 2,2 g $(M + P)$ sind demnach enthalten 0,1 g $P$ und 2,1 g $M$. Für die weitere Rechnung kann der Verlust des Paraffinum liquidum vernachlässigt werden. Es waren sechs Beobachtungen gemacht worden, bei welchen die Kalorifere in den Kalorimeter-Inhalt tauchte; vor den Beobachtungen tauchte sie ein Mal hinein, als die genaue Stellung des Erhitzungsapparates ausprobiert werden sollte. Die Kalorifere tauchte also siebenmal

in den Kalorimeter-Inhalt und nahm davon jedesmal 0,3 g $M$ mit. Während der sechs Beobachtungen betrug $M$ demnach

| | |
|---|---|
| 1) 484,3 g | 4) 483,4 g |
| 2) 484,0 » | 5) 483,1 » |
| 3) 483,7 » | 6) 482,8 ». |

Das Paraffinum hatte nicht ganz 19,5 g gewogen; als Mittelwert wurde, da 0,1 g verloren wurde, 19,4 g genommen. Bei der Ablesung des Beckmann-Thermometers wurden folgende Aufzeichnungen gemacht: In der Vorperiode, d. h. vom Beginn der Ablesungen bis zum Fallen der Kalorifere, war in Abständen von 10 zu 10 Sekunden der Stand des Thermometers

| | | | |
|---|---|---|---|
| im | Zeit-Intervall | 0) gleich | 3°547 |
| » | | 1) » | 49 |
| » | | 2) » | 51 |
| » | | 3) » | 53 |
| » | | 4) » | 55 |
| » | | 5) » | 57 |
| » | | 6) » | 59 |
| » | | 7) » | 61 |
| » | | 8) » | 63 |
| » | | 9) » | 65 |
| » | | 10) » | 3°567. |

In diesem Augenblick tauchte die Kalorifere ein, das Thermometer konnte erst wieder am Ende des Intervalles 13) abgelesen werden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| im | Zeit-Intervall | 13) gleich | 4°665 |
| » | | 14) » | 80 |
| » | | 15) » | 82 |
| » | | 16) » | 82 |
| » | | 17) » | 82 |
| » | | 18) » | 83 |
| » | | 19) » | 83 |
| » | | 20) » | 83 |
| » | | 21) » | 84 |
| » | | 22) » | 84 |
| » | | 23) » | 85 |
| » | | 24) » | 85 |
| » | | 25) » | 86 |
| » | | 26) » | 87 |
| » | | 27) » | 4°687 |

im Zeit-Intervall 28) gleich $4^0688$
» 29) » 88
» 30) » $4^0689$.

Die Zahlen wurden in Koordinaten-Papier eingetragen, die Zeit-Intervalle als Abszissen, die Temperatur als Ordinaten. Dabei wurde sogleich die Kaliber-Korrektion angebracht; sie betrug für die Grade in der Zeit 1) bis 10) $+ 0^0001$, für 13) bis 15) $+ 0^0004$. Der Temperaturgang der Vorperiode verläuft linear. Dann findet bis zum Punkte 15) ein starkes Steigen statt, von da an aber steigt die Temperatur nur langsam; bei 15) bis 17) beträgt die Temperatur $4^0682$, bei 18) bis 20) $4^0683$, aber der Übergang von $4^0682$ auf $4^0683$ fand nicht plötzlich statt, sondern vollzog sich ganz allmählich. Ebenso war es bei den folgenden Temperaturen. Daher kann das Ansteigen der Temperatur von 15) an als konstant angesehen werden. Die durch die Kalorifere hervorgerufene Temperaturänderung vollzog sich danach in den Zeit-Intervallen 10) bis 15); hier setzt die Nachperiode ein, d. h. die Periode, in welcher der Temperaturgang des Kalorimeters nicht mehr von der Kalorifere beeinflußt wird, sondern von seiner Umgebung. Wie in der Vorperiode läßt sich auch durch die Punkte 15) bis 30) eine gerade Linie legen. Die Punkte 10) und 15) werden durch eine parabolisch verlaufende Temperaturkurve miteinander verbunden. Wird 10) mit 15) durch eine Gerade verbunden, so trifft deren Mittelsenkrechte die Kurve in einem Punkte, der das arithmetische Mittel der von der Kurve dargestellten Werte angibt. Durch diesen Punkt wird die Ordinate gelegt; sie schneidet die Gerade der Vorperiode und die der Nachperiode. Der erste Schnittpunkt stellt die extrapolierte Anfangstemperatur dar, der zweite die extrapolierte Endtemperatur, wie beide gewesen sein würden, wenn während des Versuches kein Wärme-Austausch zwischen Kalorimeter und Umgebung stattgefunden hätte.

Diese Art der graphischen Darstellung ist nur zulässig, wenn sich der Vorgang im Kalorimeter so rasch abspielt wie im vorliegenden Falle, und wenn in der Umgebung des Kalorimeters keine plötzlichen Temperaturschwankungen vorkommen. Es zeigte sich auch, daß die Änderung der Temperatur innerhalb eines Intervalles der Vor- oder Nachperiode nicht über $0^0004$ betragen durfte; in diesem Falle ließ sich die graphische Methode nicht anwenden.

Die Methode wurde an einer Rechnung geprüft, die mit der

Régnault-Pfaundlerschen Korrektionsformel[1]) ausgeführt war. Die korrigierte End-Temperatur wurde in dem betreffenden Beispiel berechnet zu 14°697, da aber die Temperatur nur auf zwei Dezimalstellen am Thermometer abgelesen war, so ist nur der Wert 14°70 zulässig. Dieser wurde auch mit der graphischen Methode gefunden, die demnach die langwierige Berechnung zu ersetzen imstande ist.

Bei dem vorliegenden Berechnungsbeispiel betrug die korrigierte Anfangstemperatur $t_1 = 3°568$, die korrigierte Endtemperatur $t_2 = 4°684$. Der Nullpunkt der Beckmann-Skala lag, wie die Vergleichung mit dem Hauptnormalthermometer zeigte, bei 27°12. Der Gradwert für die Versuchs-Temperatur war unkorrigiert 1°008; die Korrektion für den Einfluss des Erhitzungsapparates betrug $-0°001$, demnach der korrigierte Gradwert $g = 1°007$. Nun kann auch die Endtemperatur in Celsius-Graden ausgedrückt werden, sie ist $t = 27°12 + g\ 4°684 = 31°84$. Die Anfangstemperatur der Kalorifere war abgelesen zu $T = 99°65$.

Bei der Versuchstemperatur betrug die spezifische Wärme des Wassers $m = 0{,}9972$, die des Paraffinum liquidum $p = 0{,}48$. Die Summe der Wasserwerte von Kalorimeter, Rührer und Beckmann-Thermometer war $W = 7{,}5$ g.

Für die Berechnung der spezifischen Wärme der Kalorifere sind jetzt alle Größen bekannt; sie ist

$$k = \frac{(484.3 \cdot 0{,}9972 + 19{,}4 \cdot 0{,}48 + 7{,}5)\ 1{,}007\ (4{,}684 - 3{,}586)}{88{,}23\ (99{,}65 - 31{,}84)}$$
$$= 0{,}09388.$$

Dies ist die integrale spezifische Wärme der Kalorifere in dem Temperatur-Intervall von 31°84 bis 99°65. Da infolge der Schwankungen des Luftdrucks die Siede-Temperatur nie die gleiche für alle Versuche sein konnte, so mußte durch Rechnung die spezifische Wärme bis zu einer einheitlichen oberen Grenze des Temperatur-Intervalles ermittelt werden. Das geschah in folgender Weise: Als einheitliche obere Grenze wurde 100°00 gewählt. Die experimentelle obere Grenze war im vorliegenden Beispiel 99°65, die Differenz gegen 100°00 betrug also 0°35. Dies macht auf ein Temperatur-Intervall von (99°65 — 31°84) einen Prozentsatz von 0,00516 aus; um den gleichen Prozentsatz würde das für $k$ gefundene Resultat höher gewesen sein, wenn die obere Grenze nicht

1) Müller-Pouillet: Lehrb. d. Physik II 2. 1898.

99°65, sondern 100°00 gewesen wäre. Es ist 0,00516 mal 0,09388 gleich 0,00048, demnach $k = 0{,}09436$. Dieser Wert stellt die integrale spezifische Wärme der Kalorifere in dem Temperatur-Intervall 31°84 bis 100°00 dar.

In der nun folgenden Tabelle der Ergebnisse sind von den Temperatur-Intervallen immer nur die unteren Grenzen angegeben, die obere ist regelmäßig 100°00. Die Zahlen stellen nicht ausgesuchte Resultate dar; wenn das Protokoll einen Fehler aufzeichnete, der während der Beobachtungen erfolgt war, so wurde der betreffende Versuch nicht berechnet. Bei einigen Temperaturen wurden an mehreren Tagen Versuche angestellt; die an diesen verschiedenen Tagen gefundenen Werte bieten die erhöhte Möglichkeit, Vergleiche über die Genauigkeit der Messungen anzustellen.

Die erste Kolumne gibt die untere Grenze des Temperatur-Intervalles an, die der End-Temperatur $t$ der Kalorifere entspricht. Die zweite Kolumne enthält die integrale spezifische Wärme der Kalorifere, wie sie in dem Intervall $t°$ bis 100°00 beobachtet wurde. Die dritte Kolumne zeigt den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes.

| | $t$ | $k$ | |
|---|---|---|---|
| | 22°59 | 0,09466 | |
| | 24°01 | 444 | |
| | 21°22 | 394 | |
| | 22°91 | 417 | |
| | 23°54 | 0,09339 | |
| Mittel: | 22°8 | 0,09410 | ± 0,00016 |
| | 31°84 | 0.09436 | |
| | 28°43 | 436 | |
| | 30°04 | 410 | |
| | 31°30 | 413 | |
| | 30°36 | 438 | |
| | 31°68 | 00,9397 | |
| » | 30°6 | 0,09422 | ± 0,00005 |
| | 30°63 | 0,09427 | |
| | 29°86 | 442 | |
| | 29°63 | 413 | |
| | 30°76 | 400 | |
| | 30°21 | 388 | |
| | 31°77 | 0,09438 | |
| » | 30°5 | 0,09418 | ± 0,00006 |

| | $t$ | $k$ | |
|---|---|---|---|
| | 39°37 | 0,09426 | |
| | 40°84 | 490 | |
| | 42°00 | 502 | |
| | 39°77 | 405 | |
| | 41°63 | 454 | |
| | 40°15 | 0,09353 | |
| Mittel: | 40°6 | 0,09438 | ± 0,00015 |
| | 51°88 | 0,09476 | |
| | 51°50 | 78 | |
| | 51°98 | 64 | |
| | 50°32 | 61 | |
| | 52°62 | 0,09485 | |
| » | 51°7 | 0,09473 | ± 0,00003 |
| | 50°59 | 0,09492 | |
| | 51°14 | 513 | |
| | 51°60 | 483 | |
| | 50°29 | 425 | |
| | 51°81 | 0,09482 | |
| » | 51°1 | 0,09479 | ± 0,00010 |
| | 61°80 | 0,09572 | |
| | 62°19 | 497 | |
| | 62°52 | 531 | |
| | 62°92 | 473 | |
| | 62°20 | 0,09542 | |
| » | 62°3 | 0,09523 | ± 0,00011 |
| | 60°90 | 0,09471 | |
| | 62°10 | 542 | |
| | 61°39 | 557 | |
| | 62°33 | 0,09506 | |
| » | 61°7 | 0,09519 | ± 0,00013 |
| | 60°91 | 0,09531 | |
| | 61°01 | 459 | |
| | 61°58 | 596 | |
| | 60°89 | 478 | |
| | 61°66 | 567 | |
| | 61°13 | 0,09494 | |
| » | 61°2 | 0,09523 | ± 0,00014 |
| | 70°90 | 0,09533 | |
| | 71°44 | 633 | |
| | 72°06 | 572 | |
| | 71°74 | 0,09637 | |
| » | 71°5 | 0,09594 | ± 0,00017 |

Von den Ergebnissen, die an mehreren Tagen bei gleicher Temperatur gewonnen waren, wurde das Mittel aus den sämtlichen Beobachtungen genommen. Die graphische Darstellung der Resultate, bei welcher die Temperatur als Abszisse, die spezifische Wärme als Ordinate genommen wird, liefert eine Kurve, die mit der Temperatur steigt. (Kurve IIIa und IIIb.) Die Kurve läßt sich ausdrücken durch die Formel:

$$kt^0,100^0 = 0{,}094\,432\,15 - 0{,}000\,029\,669\,t + 0{,}000\,000\,700\,47\,t^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Werte von $k$ stimmen genügend mit den beobachteten Werten überein.

| $t$ | $k$ beobachtet | $k$ berechnet |
|---|---|---|
| 22°8 | 0,09410 | 0,09412 |
| 30°6 | 0,09420 | 0,09418 |
| 40°6 | 0,09438 | 0,09438 |
| 51°4 | 0,09476 | 0,09476 |
| 61°7 | 0,09522 | 0,09527 |
| 71°5 | 0,09594 | 0,09589 |

Es war also nicht nötig, die Formel um ein Glied $t^3$ zu erweitern.

## Die Ergebnisse bei der Untersuchung der spezifischen Wärme der Lösungen.

Die Untersuchung der Lösungen fand in gleicher Weise statt wie diejenige der Kalorifere. Diese brachte in der Lösung eine kleine Temperaturerhöhung hervor, deren mittlere spezifische Wärme gemessen wurde.

$S$ sei das Gewicht der Lösung, ihre spezifische Wärme ist

$$s = \frac{Kk(T-t)}{Sg(t_2-t_1)} - \frac{W+Pp}{S}$$

Bei $k$ wurde berücksichtigt, daß die Kalorifere nicht auf volle 100°00 erhitzt war, sondern nur auf $T^0$; es mußte also ein gewisser Prozentsatz von dem Werte, den die Kurve für $k$ angibt, abgezogen werden.

Zur Untersuchung gelangten vier Konzentrationen Natriumnitrat und drei Konzentrationen Kalziumchlorid. Das Lösungsmittel war Leitfähigkeitswasser. Beim Natriumnitrat wurden je sechs Beobachtungen bei derselben Temperatur gemacht, beim Kalziumchlorid je vier; es hatte sich gezeigt, daß diese Zahl genügte.

Die erste Kolumne der folgenden Tabelle gibt die Beobachtungs-Temperatur an, die zweite die spezifische Wärme, die dritte

den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes aus den Beobachtungen der spezifischen Wärme. Die Prozente geben die Menge wasserfreies Salz in 100 Gewichtsteilen der Lösung an; $n$ bedeutet die Anzahl Mole des Lösungswassers, die auf 1 Mol Salz kommen.

Der Prozentgehalt wurde durch Wägung und Verdampfung bestimmt. Die Lösung wurde in eigens zu diesem Zweck angefertigten kleinen Glaskolben mit aufgeschliffenem Stöpsel gewogen und dann verdampft, der Rückstand wurde ebenfalls gewogen. Aus diesen beiden Wägungen ließ sich der Prozentgehalt berechnen.

$Na\,NO_3$ 13,0% . $n$ = 31,6:

| | Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 17°70 | bis 19°09 | 0,9011 | |
| | 19°38 | 20°74 | 9055 | |
| | 19°63 | 20°99 | 9055 | |
| | 18°08 | 19°47 | 8967 | |
| | 19°67 | 21°03 | 0,8980 | |
| Mittel: | 18°9 | 20°7 | 0,9014 | ± 0,0012 |

Das Mittel zwischen Anfangs- und Endtemperatur ist 19°8; für diese gilt der angegebene Mittelwert von $s$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 27°63 | bis 28°87 | 0,8873 | |
| | 28°97 | 30°19 | 96 | |
| | 28°02 | 29°25 | 98 | |
| | 29°51 | 30°72 | 0,8871 | |
| Mittel: | 28°5 | bis 29°8 | 0,8885 | ± 0,0005 |

Temperatur-Mittel: 29°2.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 38°86 | bis 39°92 | 0,8834 | |
| | 40°18 | 41°22 | 66 | |
| | 38°99 | 40°05 | 35 | |
| | 40°10 | 41°14 | 92 | |
| | 38°98 | 40°04 | 53 | |
| | 40°22 | 41°26 | 0,8843 | |
| Mittel: | 39°6 | bis 40°6 | 0,8854 | ± 0,0009 |

Temperatur-Mittel: 40°1.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 49°54 | bis 50°42 | 0,8881 | |
| | 48°46 | 49°36 | 95 | |
| | 48°20 | 49°11 | 72 | |
| | 48°63 | 49°53 | 0,8891 | |
| Mittel: | 48°7 | bis 49°6 | 0,8885 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 49°2.

| Temperatur: | | | $s$ | |
|---|---|---|---|---|
| 59°10 | bis | 59°83 | 0,8820 | |
| 60°08 | | 60°78 | 71 | |
| 59°52 | | 59°26 | 29 | |
| 59°42 | | 60°15 | 0,8806 | |
| 58°65 | | 59°39 | 0,8793 | |
| Mittel: 59°2 | bis | 59°9 | 0,8824 | ± 0,0009 |

Temperatur-Mittel: 59°5.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 68°23 | bis | 68°78 | 0,8877 | |
| 68°92 | | 69°46 | 99 | |
| 69°43 | | 69°97 | 77 | |
| 68°56 | | 69°11 | 82 | |
| 68°82 | | 69°37 | 0,8895 | |
| 68°83 | | 69°38 | 0,8902 | |
| Mittel: 68°8 | bis | 69°4 | 0,8889 | ± 0,0003 |

Temperatur-Mittel: 69°1.

$NaNO_3$ 22,9% . $n$ = 15,9:

| Temperatur: | | | $s$ | |
|---|---|---|---|---|
| 22°03 | bis | 23°33 | 0,9305 | |
| 22°29 | | 23°58 | 30 | |
| 20°17 | | 21°49 | 82 | |
| 20°41 | | 21°73 | 0,8346 | |
| 22°21 | | 23°52 | 0,8297 | |
| Mittel: 21°4 | bis | 22°7 | 0,8332 | ± 0,0010 |

Temperatur-Mittel: 22°1.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 28°36 | bis | 29°56 | 0,8289 | |
| 30°02 | | 31°20 | 67 | |
| 29°32 | | 30°51 | 68 | |
| 31°36 | | 32°52 | 46 | |
| 30°14 | | 31°33 | 0,8244 | |
| Mittel: 29°8 | bis | 31°0 | 0,8263 | ± 0,0006 |

Temperatur-Mittel: 30°4.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 38°52 | bis | 39°56 | 0,8289 | |
| 40°16 | | 41°18 | 42 | |
| 40°03 | | 41°06 | 01 | |
| 38°50 | | 39°55 | 38 | |
| 40°47 | | 41°49 | 09 | |
| 41°81 | | 42°80 | 0,8283 | |
| Mittel: 39°9 | bis | 40°9 | 0,8244 | ± 0,0010 |

Temperatur-Mittel: 40°4.

| Temperatur: | | s | |
|---|---|---|---|
| 49°83 | bis 50°70 | 0,8283 | |
| 48°48 | 49°37 | 62 | |
| 48°72 | 49°60 | 66 | |
| 49°64 | 50°51 | 0,8255 | |
| Mittel: 49°2 | bis 50°0 | 0,8267 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 49°6.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 61°67 | bis 61°75 | 0,8223 | |
| 61°79 | 62°47 | 37 | |
| 60°34 | 61°03 | 41 | |
| 61°11 | 61°79 | 50 | |
| 60°49 | 61°19 | 52 | |
| 61°57 | 62°25 | 0,8208 | |
| Mittel: 61°1 | bis 61°8 | 0,8235 | ± 0,0005 |

Temperatur-Mittel: 61°4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 68°41 | bis 68°96 | 0,8258 | |
| 68°81 | 69°35 | 333 | |
| 69°29 | 69°83 | 299 | |
| 69°70 | 70°23 | 71 | |
| 68°43 | 68°99 | 76 | |
| 69°03 | 69°58 | 0,8298 | |
| Mittel: 69°0 | bis 69°5 | 0,8289 | ± 0,0007 |

Temperatur-Mittel: 69°2.

$Na\,NO_3$ 32,3% . $n$ = 9,9:

| Temperatur: | | s | |
|---|---|---|---|
| 18°37 | bis 19°80 | 0,7772 | |
| 19°80 | 21°19 | 78 | |
| 18°12 | 19°55 | 54 | |
| 19°60 | 21°00 | 50 | |
| 17°68 | 19°12 | 65 | |
| 19°23 | 20°64 | 0,7783 | |
| Mittel: 18°8 | bis 20°2 | 0,7767 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 19°5.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 27°91 | bis 29°21 | 0,7655 | |
| 29°40 | 30°67 | 60 | |
| 27°90 | 29°20 | 70 | |
| 29°29 | 30°56 | 95 | |
| 27°68 | 28°98 | 84 | |
| 29°08 | 30°36 | 0,7687 | |
| Mittel: 28°5 | bis 29°8 | 0,7675 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 29°2.

| Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|
| 39°24 | bis 40°35 | 0,7618 | |
| 40°31 | 41°38 | 72 | |
| 38°75 | 39°86 | 36 | |
| 40°18 | 41°27 | 44 | |
| 38°97 | 40°08 | 0,7644 | |
| Mittel: 39°5 | bis 40°6 | 0,7643 | ± 0,0006 |

Temperatur-Mittel: 40°4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 49°19 | bis 50°10 | 0,7664 | |
| 48°27 | 49°21 | 57 | |
| 49°45 | 50°36 | 61 | |
| 48°50 | 49°43 | 59 | |
| 48°64 | 49°57 | 62 | |
| 49°67 | 50°58 | 0,7656 | |
| Mittel: 49°0 | bis 49°9 | 0,7660 | ± 0,0001 |

Temperatur-Mittel: 49°4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60°51 | bis 61°23 | 0,7631 | |
| 60°19 | 60°91 | 24 | |
| 59°13 | 59°88 | 26 | |
| 58°61 | 59°37 | 04 | |
| 59°61 | 60°35 | 0,7621 | |
| Mittel: 59°6 | bis 60°4 | 0,7621 | ± 0,0003 |

Temperatur-Millel: 60°0.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 68°35 | bis 68°92 | 0,7670 | |
| 68°93 | 69°48 | 747 | |
| 69°29 | 69°84 | 692 | |
| 68°34 | 68°91 | 08 | |
| 69°20 | 69°76 | 68 | |
| 69°48 | 70°02 | 0,7616 | |
| Mittel: 68°9 | bis 69°5 | 0,7667 | ± 0,0014 |

Temperatur-Mittel: 69°2.

$Na\,NO_3$ 42,7% . $n$ = 6,3:

| Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|
| 18°46 | bis 19°87 | 0,7144 | |
| 19°81 | 21°19 | 61 | |
| 18°05 | 19°46 | 48 | |
| 19°49 | 20°88 | 58 | |
| 18°09 | 19°51 | 26 | |
| 19°53 | 20°93 | 0,7132 | |
| Mittel: 18°9 | bis 20°3 | 0,7145 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 19°6.

| Temperatur: | | s | |
|---|---|---|---|
| 27°67 | bis 28°93 | 0,7058 | |
| 27°39 | 28°66 | 65 | |
| 27°87 | 29°14 | 46 | |
| 29°20 | 30°43 | 0,7054 | |
| Mittel: 28°0 | bis 29°3 | 0,7054 | ± 0,0003 |

Temperatur-Mittel: 28°7.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 39°23 | bis 40°32 | 0,7029 | |
| 40°46 | 41°52 | 37 | |
| 38°48 | 39°93 | 17 | |
| 39°93 | 41°00 | 43 | |
| 38°65 | 39°74 | 27 | |
| 39°73 | 40°81 | 0,7047 | |
| Mittel: 39°5 | bis 40°6 | 0,7033 | ± 0,0003 |

Temperatur-Mittel: 40°0.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 48°39 | bis 49°33 | 0,7050 | |
| 49°61 | 50°53 | 58 | |
| 48°12 | 49°07 | 26 | |
| 49°03 | 49°95 | 69 | |
| 47°90 | 48°85 | 0,7049 | |
| Mittel: 48°6 | bis 49°6 | 0,7050 | ± 0,0005 |

Temperatur-Mittel: 49°1.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 59°00 | bis 59°76 | 0,7018 | |
| 60°05 | 60°79 | 27 | |
| 58°56 | 59°33 | 07 | |
| 59°62 | 60°37 | 29 | |
| 58°59 | 59°36 | 02 | |
| 59°50 | 60°26 | 0,7021 | |
| Mittel: 59°2 | bis 60°0 | 0,7017 | ± 0,0003 |

Temperatur-Mittel: 59°6.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 68°48 | bis 69°04 | 0,7055 | |
| 69°39 | 69°94 | 130 | |
| 68°30 | 68°86 | 042 | |
| 69°30 | 69°85 | 122 | |
| 68°56 | 69°13 | 111 | |
| 69°13 | 69°67 | 0,7028 | |
| Mittel: 68°9 | bis 69°4 | 0,7081 | ± 0,0012 |

Temperatur-Mittel: 69°1.

$CaCl_2$ 10,6% . $n$ = 51,9:

| Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|
| 19°59 | bis 21°03 | 0,8611 | |
| 21°05 | 22°47 | 574 | |
| 19°78 | 21°23 | 610 | |
| 21°38 | 22°80 | 0,8586 | |
| Mittel: 20°5 | bis 21°9 | 0,8598 | ± 0,0007 |

Temperatur-Mittel: 21°2.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 28°41 | bis 29°68 | 0,8606 | |
| 29°49 | 30°76 | 550 | |
| 28°81 | 30°09 | 0,8562 | |
| Mittel: 28°9 | bis 30°2 | 0,8573 | ± 0,0011 |

Temperatur-Mittel: 29°5.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 38°79 | bis 39°90 | 0,8597 | |
| 40°13 | 41°21 | 627 | |
| 38°17 | 39°29 | 587 | |
| 39°61 | 40°71 | 0,8573 | |
| Mittel: 39°2 | bis 40°3 | 0,8596 | ± 0,0008 |

Temperatur-Mittel: 39°7.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 50°32 | bis 51°24 | 0,8662 | |
| 51°90 | 52°77 | 724 | |
| 50°25 | 51°17 | 669 | |
| 51°25 | 52°15 | 0,8669 | |
| Mittel: 50°9 | bis 51°8 | 0,8681 | ± 0,0010 |

Temperatur-Mittel: 51°4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60°33 | bis 61°07 | 0,8609 | |
| 61°25 | 61°96 | 69 | |
| 59°46 | 60°21 | 26 | |
| 60°58 | 61°31 | 0,8613 | |
| Mittel: 60°4 | bis 61°1 | 0,8629 | ± 0,0009 |

Temperatur-Mittel: 60°8.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70°58 | bis 71°12 | 0,8747 | |
| 71°08 | 71°61 | 697 | |
| 70°40 | 70°95 | 587 | |
| 70°75 | 71°28 | 0,8678 | |
| Mittel: 70°7 | bis 71°2 | 0,8680 | ± 0,0022 |

Temperatur-Mittel: 71°0.

$CaCl_2$ 20,7% . $n$ = 23,6:

| Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|
| 19°92 | bis 21°40 | 0,7520 | |
| 21°29 | 22°75 | 52 | |
| 19°82 | 21°32 | 08 | |
| 21°46 | 22°93 | 0,7530 | |
| Mittel: 20°6 | bis 22°1 | 0,7528 | ± 0,0006 |

Temperatur-Mittel: 21°4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 29°05 | bis 30°39 | 0,7502 | |
| 31°04 | 32°35 | 487 | |
| 29°29 | 30°63 | 488 | |
| 30°99 | 32°29 | 0,7802 | |
| Mittel: 30°1 | bis 31°4 | 0,7495 | ± 0,0003 |

Temperatur-Mittel: 30°8.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 38°74 | bis 39°90 | 0,7482 | |
| 40°11 | 41°24 | 99 | |
| 38°87 | 40°03 | 479 | |
| 40°03 | 41°16 | 0,7515 | |
| Mittel: 39°4 | bis 40°6 | 0,7494 | ± 0,0005 |

Temperatur-Mittel: 40°0.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 51°31 | bis 52°23 | 0,7614 | |
| 52°35 | 53°25 | 604 | |
| 50°38 | 51°33 | 530 | |
| 51°24 | 52°16 | 0,7584 | |
| Mittel: 51°3 | bis 52°2 | 0,7583 | ± 0,0012 |

Temperatur-Mittel: 51°8.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 60°06 | bis 60°85 | 0,7563 | |
| 61°04 | 61°80 | 601 | |
| 59°67 | 60°45 | 556 | |
| 60°37 | 61°14 | 0,7629 | |
| Mittel: 60°3 | bis 61°1 | 0,7587 | ± 0,0011 |

Temperatur-Mittel: 60°7.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70°90 | bis 71°47 | 0,7643 | |
| 71°69 | 72°24 | 15 | |
| 70°53 | 71°11 | 25 | |
| 71°44 | 72°00 | 0,7617 | |
| Mittel: 71°1 | bis 71°7 | 0,7625 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 71°4.

$CaCl_2$ 31,1% . $n$ = 13,6:

| | Temperatur: | | $s$ | |
|---|---|---|---|---|
| | 21°40 bis | 22°90 | 0,6632 | |
| | 19°79 | 21°32 | 0,6634 | |
| Mittel: | 20°6 bis | 22°1 | 0,6633 | ± 0,0001 |

Temperatur-Mittel: 21°4.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 28°16 bis | 29°54 | 0,6607 | |
| | 29°34 | 30°70 | 50 | |
| | 28°53 | 29°92 | 08 | |
| | 30°38 | 31°72 | 0,6652 | |
| Mittel: | 29°1 bis | 30°5 | 0,6629 | ± 0,0008 |

Temperatur-Mittel: 29°8.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 38°57 bis | 39°76 | 0,6631 | |
| | 40°39 | 41°56 | 52 | |
| | 38°99 | 40°20 | 48 | |
| | 40°62 | 41°79 | 0,6658 | |
| Mittel: | 39°6 bis | 40°8 | 0,6647 | ± 0,0004 |

Temperatur-Mittel: 40°2.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 50°38 bis | 51°35 | 0,6656 | |
| | 51°39 | 52°33 | 734 | |
| | 49°78 | 50°76 | 674 | |
| | 50°85 | 51°80 | 0,6668 | |
| Mittel: | 50°6 bis | 51°6 | 0,6683 | ± 0,0012 |

Temperaturmittel: 51°1.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 59°91 bis | 60°69 | 0,6711 | |
| | 60°97 | 61°74 | 697 | |
| | 59°07 | 59°89 | 677 | |
| | 59°95 | 60°75 | 0,6735 | |
| Mittel: | 60°0 bis | 60°8 | 0,6705 | ± 0,0008 |

Temperatur-Mittel: 60°4.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 70°81 bis | 71°38 | 0,6787 | |
| | 71°30 | 71°86 | 77 | |
| | 70°63 | 71°21 | 0,6759 | |
| Mittel: | 70°9 bis | 71°5 | 0,6774 | ± 0,0005 |

Temperatur-Mittel: 71°2.

Die graphische Darstellung der gefundenen Mittelwerte, bei welcher die Temperatur als Abszisse, die spezifische Wärme als Ordinate genommen wird, ergibt beim Natriumnitrat Kurven IV—VII,

die bei ungefähr 49° einen Knick aufweisen. Jeder Zweig hat ein Minimum, der erste bei ungefähr 39°, der zweite bei 59°; der zweite Zweig ist stärker gekrümmt als der erste, und sein Minimum liegt tiefer als das des ersten Zweiges.

Auch die Kurven VIII—X, die von der graphischen Darstellung der beim Kalziumchlorid gefundenen Mittelwerte geliefert werden, zeigen einen Knick, der zwischen 51° und 52° liegt. Jeder Zweig hat ein Minimum; das des zweiten Zweiges liegt höher als das des ersten und steigt mit wachsender Konzentration.

## Die differentiale Verdünnungswärme von Natriumnitrat-Lösungen zwischen 20° und 70°.

Bei der Untersuchung der differentialen Verdünnungswärme der Salzlösungen, deren spezifische Wärme untersucht worden, war es sehr zu bedauern, daß aus Mangel an geeigneten Apparaten die elektrische Temperatur-Messung nicht angewendet werden konnte. Nicht nur, daß die Genauigkeit der Untersuchungen unter der Anwendung der Quecksilber-Temperaturmessung zu leiden hatte; es war mit Quecksilber-Thermometern überhaupt nicht möglich, die Effekte zu messen, die sich beim Übergang von der negativen zur positiven Verdünnungswärme ergeben, die bisher noch nicht untersucht worden sind, für die Theorie aber gewiß von Interesse sein würden.

Bei der geringen Größe der Effekte konnte nur daran gedacht werden, die negative Verdünnungswärme zu messen, während die positive wegen ihrer weit geringeren Effekte vollständig aus den Untersuchungen ausgeschaltet werden mußte. Aus diesem Grunde konnte die differentiale Verdünnungswärme des Kalziumchlorids überhaupt nicht zur Messung kommen. Doch auch beim Natriumnitrat hätten die Untersuchungen auf die beiden Konzentrationen von 42,7 % und 32,3 % beschränkt bleiben können, denn es zeigte sich, daß die bei den niedrigeren Konzentrationen gefundenen Werte sich nur so weit verwerten lassen, daß sich nach ihnen sagen läßt: der Effekt nimmt bei der negativen Verdünnungswärme rasch ab, und diese geht in positive über. Der genauere Verlauf läßt sich selbst bei den höheren Konzentrationen nicht mit voller Sicherheit feststellen, wie die gewonnenen Kurven zeigen.

Die experimentelle Untersuchung sollte, entsprechend der Definition der differentialen Verdünnungswärme, in der Weise vor

sich gehen, daß in viel Lösung wenig Lösungsmittel hinzugefügt würde, sodaß die Konzentration der Lösung sich nur um ein geringes ändern konnte. Die dabei auftretende kleine Wärme-Tönung war dann die differentiale Verdünnungswärme. In der Berechnung wurde sie auf 1 Mol. Wasser bezogen. Es sei

$S$ = Gewicht der zu verdünnenden Salzlösung,
$s$ = ihre spezifische Wärme bei der Versuchs-Temperatur,
$P$ = Gewicht des Paraffinum liquidum,
$p$ = seine spezifische Wärme bei der Versuchstemperatur,
$M$ = Gewicht des verdünnenden Wassers,
$m$ = seine spezifische Wärme bei der Versuchs-Temperatur,
$W$ = Summe der Wasserwerte von Kalorimeter, Rührer und Beckmann-Thermometer,
$T$ = Temperatur des verdünnenden Wassers,
$t_1$ = Temperatur der unverdünnten Lösung,
$t_2$ = Temperatur der verdünnten Lösung,
$D$ = Dichte des Wassers bei $T^0$,
$g$ = Gradwert des Beckmann-Thermometers.

Dann ist die Verdünnungswärme

$$0 = \frac{18{,}02\,D}{M}\,[(Ss + Pp + W)\,g\,(t_2 - t_1) + g\,(t_2 - T)\,Mm)].$$

## Die Versuchs-Anordnung.

Für die Ausführung der Versuche waren folgende Apparate nötig: ein Kalorimeter für die Lösung, ein Rührer, ein Beckmann-Thermometer, eine Pipette für das verdünnende Wasser, ein Thermometer für dieses und schließlich ein Raum, der das Kalorimeter und die Pipette dem Einfluß der Zimmertemperatur entzog. Nur die Pipette und das zweite Thermometer mußten neu beschafft werden; die übrige Apparatur war von der Untersuchung der spezifischen Wärme her noch vorhanden. Die Gestalt der 100 mm hohen und 16 mm weiten Pipette ist in der Figur wiedergegeben. Wenn die mit Wasser gefüllte Pipette geschlossen und durch die Röhre *a* Luft hineingeblasen wurde, so mußte das Wasser durch die Röhre *b* hinausgepreßt werden.

Diese Röhre *b* hatte ihre Form aus folgendem Grunde erhalten: Die gesamte Wassermenge, die bei der Untersuchung zur Verwendung gelangte, war nur sehr gering, und ihre Temperatur mußte mit großer Genauigkeit festgestellt werden. Wenn nun, wie

es bei den Pipetten sonst meist der Fall ist, das Ausflußrohr einfach an den Boden angesetzt worden wäre, so würde infolge von Kommunikation ein Teil des Wassers sich ständig in dem Ausflußrohr befunden und sich auf diese Weise der Temperatur-Kontrolle entzogen haben. Dies wurde durch die angedeutete Form vermieden; hier blieb ständig das ganze Wasser in dem durch das Thermometer kontrollierten Teile. Die Abmessung der Röhren war weit genug und die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser hindurchgetrieben wurde, so groß, daß ohne wesentlichen Fehler wohl angenommen werden darf, es sei die Temperatur des Wassers im Zeitpunkt des Austrittes aus dem Ausfluß die gleiche wie in dem weiten Teile der Pipette geblieben. Das Material für die Pipette bestand aus Jenaer Geräteglas von Schott und Genossen; dieses ist in Wasser weit weniger löslich als andere Glassorten. Vor dem ersten Gebrauch wurde die Pipette einem kräftigen Reinigungs-Prozeß unterworfen. Sie wurde lange in einer Lösung von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure und dann mehrmals in Leitfähigkeitswasser gekocht. Hiernach wurde ein starker Dampfstrom eine halbe Stunde lang durch sie hindurchgeleitet, der auch den letzten Rest von etwa gelösten Alkalien des Glases fortnehmen mußte. Der Dampf wurde aus kochendem destillierten Wasser gewonnen, weil bei Leitungswasser die Gefahr bestanden hätte, daß in ihm gelöste Salz-Partikelchen mitgerissen worden wären und sich in der Pipette festgesetzt hätten.

Die Pipette befand sich während der Beobachtungen im gleichen Raume wie das Kalorimeter, hatte also eine Temperatur, die sich von derjenigen des Kalorimeters wenig oder garnicht unterschied. Die in der Berechnungsformel angegebene Differenz $(t_2 - T)$ war demnach sehr klein; aber das Produkt $g\,(t_2 - T)\,Mm$ ist von gleicher Größenordnung wie das erste Produkt in der Klammer und darf daher nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grunde mußte die Temperatur des Wassers ebenso genau bestimmt werden wie die des Kalorimeters; es mußten also noch Tausendstelgrade an dem Thermometer, das die Wasser-Temperatur messen sollte, abgelesen werden können. Deshalb wurde auch für die Pipette ein entsprechendes Beckmann-Thermometer gewählt, dessen Quecksilbergefäß 60 mm lang war und vom Inhalt der Pipette stets vollständig bedeckt wurde. Es wurde durch einen Gummistöpsel geführt, der sehr eng anschloß; mit diesem Stöpsel wurde dann die Pipette geschlossen. Das Thermometer, das sehr sorgfältig gereinigt war,

reichte darin bis auf den Boden; der Pipetteninhalt ging knapp bis über das Quecksilbergefäß. Das Thermometer wurde durch einen elektrischen Klopfer, der an dem Instrument befestigt war, erschüttert. Die Erschütterung war so groß, daß für den Inhalt der Pipette kein Rührer besorgt zu werden brauchte, zum Teil wurde dieser auch durch die Länge des Quecksilbergefäßes überflüssig gemacht.

Sollte nach dem Ausblasen des Wassers die Pipette gewogen werden, so wurde das Beckmann-Thermometer langsam aus dem Gummistöpsel gezogen, wobei dieser fest an das Thermometer gepreßt wurde. Dadurch wurde erreicht, daß das am Thermometer haften gebliebene Wasser sich an dem Stöpsel festsetzte, der während dieser Manipulation in der Pipette sitzen blieb und mitgewogen wurde. Da die Wassermenge nur 10 bis 12 g betrug, so mußte dafür gesorgt werden, daß kein unkontrollierbarer Teil davon verloren wurde.

Das Pipetten-Thermometer brauchte nicht kalibriert zu werden, auch war es nicht nötig, seinen Gradwert festzustellen. Es wurde nämlich immer bei derjenigen Stellung der Skala, die es während der Beobachtungen innegehabt hatte, mit dem Kalorimeter-Thermometer verglichen, wodurch jede Korrektur an dem anderen Thermometer fortfallen konnte.

Das Wasser der Pipette durfte nicht mit der Zimmer-Temperatur in Berührung kommen. Wenn es daher durch eine von der Zimmer-Temperatur beeinflußte Vorrichtung aus der Pipette geblasen werden sollte, so mußte zwischen die Vorrichtung und die Pipette eine Apparatur geschaltet werden, die die Pipette gegen die Zimmer-Temperatur abschloß. Dieser Weg wurde gewählt, weil es am einfachsten war, das Wasser von außen her aus der Pipette zu treiben.

Die Vorkehrung bestand in folgendem: Ein geschlossenes Glasrohr trug etwas unter dem oberen Ende ein kleines Ansatzrohr. Durch das gleiche Ende führte konzentrisch aus dem großen Glasrohr eine Röhre, die bis fast auf den Boden des ersten Rohres reichte. Sie führte nach einer Umbiegung bis fast auf den Boden eines Rohres von den gleichen Abmessungen wie das erste. Von dem oberen Ende dieses zweiten großen Rohres ging ein Ansatzrohr bis fast auf den Boden eines dritten großen Rohres. Dieses trug am oberen Ende einen Ansatz, der durch einen Schlauch mit der Pipette verbunden werden konnte. Das erste große Rohr wurde mit Luftpumpen-Öl gefüllt, das nicht hygroskopisch ist. Wurde nun

Luft in das Rohr gepreßt, so stieg das Öl durch die innere Röhre in die zweite große Röhre und schließlich, je nach der Stärke des eingeblasenen Luftstromes, in die dritte Röhre. Dadurch wurde die vor dem Öl befindliche Luft aus der Vorkehrung hinausgedrängt. Der Apparat wurde in dem Raume der Kalorimeter-Umhüllung aufgestellt, in welchem auch das Kalorimeter untergebracht war; er mußte also mit der in ihm anwesenden Luft die Temperatur dieses Raumes annehmen, die ebenso von der Pipette angenommen wurde. Diese wurde durch einen Schlauch mit dem letzten Ansatzrohr der Vorrichtung verbunden, während vom ersten Ansatzrohr eine Leitung aus der Kalorimeter-Umhüllung herausführte; diese endigte in einen kräftigen, weiten Schlauch mit Glasmundstück, in welches der Beobachter die nötige Luft hineinblasen konnte, ohne seinen Platz am Ablese-Fernrohr verlassen zu müssen. Die Luft, die hineingeblasen wurde, konnte mit der Pipette infolge der Schutzvorrichtung nicht in Berührung kommen; die in dieser befindliche Luft, die von gleicher oder nur unwesentlich verschiedener Temperatur war wie das Wasser der Pipette, trieb dieses aus der Pipette hinaus. Nach jedem Versuch wurde das Öl wieder in das erste Rohr zurückgetrieben, indem in umgekehrter Richtung in die Schutzvorkehrung geblasen wurde. Wie mehrmals festgestellt wurde, erreichte der Luftstrom das Wasser der Pipette eine Sekunde nach dem Beginne des Blasens, dagegen wurde dann das Wasser nur in einem kleinen Bruchteil einer Sekunde hinausgetrieben. Dies letzte war von Wichtigkeit; denn es war nötig, daß die gesamte Wassermenge möglichst zur gleichen Zeit in die zu untersuchende Lösung gelangte; außerdem sollte das Wasser möglichst kurze Zeit mit Glaswandungen in Berührung kommen, die nicht unter der Temperaturkontrolle des Pipetten-Thermometers standen, aber fähig waren, ihre Temperatur dem hindurchfließenden Wasser mitzuteilen.

### Ein Versuch.

Das Kalorimeter, der Rührer und das Kalorimeter-Thermometer wurden an der Kalorimeter-Umhüllung ebenso wie bei der Untersuchung der spezifischen Wärme angebracht. Die Pipette mit ihrem Inhalt von Leitfähigkeitswasser und mit dem Gummistöpsel wurde gewogen. Der Gummistöpsel hatte zwar eine kleine Öffnung für das Thermometer; es wurde aber bei mehreren Proben gefunden, daß keine nennenswerte Menge des Wassers verdunstete. Nach der

Wägung wurde der Stöpsel abgenommen, das Pipetten-Thermometer, an welchem der Klopfer saß, rasch hindurchgeschoben und sorgfältig mit Fließpapier gereinigt, dann der Stöpsel mit dem Thermometer wieder auf die Pipette gesetzt. Auch hierbei verdunstete keine wesentliche Menge Wasser. Die Pipette saß so fest am Thermometer, daß sie nicht durch besondere Mittel gehalten zu werden brauchte. Hierauf wurde sie über einer Flamme auf die Versuchs-Temperatur gebracht und in den Kalorimeterraum gehängt; die Ausfluß-Öffnung der Pipette wurde dabei nahe über das Niveau des Kalorimeter-Inhaltes gebracht und der andere Ansatz durch den Schlauch mit der Schutzvorrichtung verbunden. Dann wurde die Kalorimeter-Umhüllung geschlossen und das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt.

Mit dem Beobachten wurde so lange gewartet, bis der Temperaturgang der Pipette regelmäßig wurde. Das Thermometer des Kalorimeters wurde ebenso wie früher abgelesen, das der Pipette mit der Voigtschen Lupe. Dies geschah zwischen den Beobachtungen des Kalorimeters in den halben Zeit-Intervallen; die erste Pipetten-Ablesung wurde also im Zeit-Intervall 0,5 gemacht, d. h. fünf Sekunden nach der ersten Kalorimeterablesung, die letzte im Intervall 9,5, also 5 Sekunden vor dem Einspritzen des Wassers ins Kalorimeter. Zwischen diesen Ablesungen wurde bei der Beobachtung der Pipette immer ein Intervall überschlagen. Die folgenden Aufzeichnungen werden die Methode erläutern:

| Intervall | Kalorimeter | Pipette |
|---|---|---|
| 0 | 1°078 | |
| 0,5 | | 1°926 |
| 1 | 77 | |
| 1,5 | | — |
| 2 | 76 | |
| 2,5 | | 29 |
| 3 | 75 | |
| 3,5 | | — |
| 4 | 74 | |
| 4,5 | | 32 |
| 5 | 73 | |
| 5,5 | | — |
| 6 | 73 | |
| 6,5 | | 35 |
| 7 | 72 | |

| Intervall | Kalorimeter | Pipette |
|---|---|---|
| 7,5 | | — |
| 8 | 71 | |
| 8,5 | | 38 |
| 9 | 70 | |
| 9,5 | | 1°939 |
| 10 | 1°070 | |

Die Temperatur der Pipette zur Zeit des Einströmens des Wassers ins Kalorimeter wurde dann graphisch gefunden, indem die Zeit-Intervalle als Abszissen, die Thermometer-Ablesungen als Ordinaten in Millimeter-Papier eingetragen und die Kurve, die sich durch die Punkte legen ließ, bis zum Intervall 10 extrapoliert wurde.

Im Hinblick auf die Zeit, welche die eingeblasene Luft gebrauchte, um das Wasser aus der Pipette zu verdrängen, wurde eine Sekunde vor dem Ablauf des zehnten Intervalles in den Schlauch geblasen, der die Luft in die Schutzvorrichtung führte. Mit Ablauf des zehnten Intervalles strömte dann das Wasser ins Kalorimeter, dessen Temperatur dadurch erniedrigt wurde. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der spezifischen Wärme konnte das Thermometer hier schon wieder am Ende des elften Intervalles abgelesen werden.

Nach der Ablesung am Ende des dreißigsten Intervalles wurde der Motor abgestellt, der Deckel der Kalorimeter-Umhüllung abgenommen, der Verbindungsschlauch von der Pipette entfernt und diese samt ihrem Thermometer aus der Apparatur genommen. Das Thermometer wurde vorsichtig aus dem Stöpsel gezogen, der dabei in der Pipette sitzen blieb und an das Thermometer gequetscht wurde, um von diesem das anhaftende Wasser abzustreifen. Hiernach wurde die Pipette gewogen.

Um sofort hinterher einen zweiten Versuch machen zu können, wurde das Öl in der Schutzvorrichtung zurückgeblasen. Das Kalorimeter blieb samt seinem Inhalt, Rührer und Thermometer stehen; es wurde also trotz der vorhergegangenen Verdünnung nicht frisch gefüllt. Im übrigen verlief der zweite Versuch ebenso wie der erste. Nach den Versuchen brauchte das Kalorimeter nicht, wie bei der spezifischen Wärme, gewogen zu werden. Sobald alle Lösungen bei derselben Temperatur untersucht waren, wurde das Pipetten-Thermometer bei den aufgezeichneten Skalenstellen mit dem Kalorimeter-Thermometer verglichen, damit alle Angaben auf dieses bezogen werden konnten.

### Die Berechnung eines Versuches.

Das folgende Zahlenbeispiel erklärt die Berechnung eines Versuches:

Sämtliche Wägungen wurden auf den leeren Raum bezogen. Bei einer Konzentration von 42,7 % $NaNO_3$ war die Menge des Paraffinum liquidum $P = 17{,}6$ g, die der Salzlösung $S = 612{,}0$ g. Die Wägungen der Pipette ergaben folgende Werte:

$$\begin{aligned} \text{Pipette} + \text{Stöpsel} + M &= 48{,}248 \text{ g} \\ - M &= 37{,}120 \text{ »} \\ \hline M &= 11{,}128 \text{ g.} \end{aligned}$$

Auf den leeren Raum bezogen ergibt die Wassermenge ein Gewicht von $M = 11{,}140$ g. Dies ist $^1/_{55}$ des Gewichtes der Lösung.

Die korrigierten Temperaturen betrugen in Graden des Kalorimeter-Thermometers: $T = 1^0633$. $t_1 = 1^0491$. $t_2 = 1^0384$. Der Nullpunkt des Thermometers stand bei $37^071$ Celsius. Bei der Versuchs-Temperatur war $g = 1^00115$. Es war also $g\,(t_2 - t_1) = -0^0108$ und $g\,(t_2 - T) = -0^0252$. Die Versuchstemperatur war $37^071 + 1^0491$ g $= 39^022$. Hierbei war $s = 0{,}7032$; $p = 0{,}49$; $m = 0{,}9971$ und $D = 0{,}9925$. Ferner war $W = 7{,}5$.

Danach berechnet sich der Wert der Verdünnungswärme zu $Q = -81{,}91$ bei $39^022$ und der Konzentration 42,7 %.

Bei der Berechnung des zweiten Versuches mußte berücksichtigt werden, daß der Kalorimeter-Inhalt um den Betrag des beim ersten Versuche hineingespritzten Wassers größer geworden war, also jetzt 623,1 g wog. Ferner war die Konzentration durch die Addition des Wassers nicht mehr 42,7 %, sondern 41,9 %, infolgedessen war die spezifische Wärme der Lösung beim zweiten Versuch größer. Ihr Wert wurde auf folgende Weise berechnet: Beim zweiten Versuch war die Temperatur $39^003$. Bei dieser Temperatur ist die spezifische Wärme der 42,7 prozentigen Lösung 0,7032. Nun zeigen die gefundenen Werte der spezifischen Wärme der Natriumnitrat-Lösungen, daß sie bei gleicher Temperatur fast linear mit wachsender Konzentration abnehmen. Infolgedessen läßt sich durch einfache Interpolation die spezifische Wärme jeder anderen als der experimentell untersuchten Konzentration berechnen, denn die Abweichungen von der geraden Linie sind nur gering und kommen bei der Berechnung der Verdünnungswärme gar nicht in Betracht. Die Rechnung wurde so ausgeführt: Die Kurven ergeben bei $39^003$ den Wert der spezifischen Wärme von

0,7032 bei 42,7 %
0,7643 » 32,3 %. Dies ist ein Unterschied von:

0,0611 auf 10,4 % Unterschied in der Konzentration. Die Lösung hatte beim zweiten Versuch eine Konzentration von 41,9 %, dies ist eine Differenz von 0,8 % gegen die Konzentration beim ersten Versuch. Auf diese 0,8 % macht der Unterschied in der spezifischen Wärme 0,0047 aus.

Ferner ist die spezifische Wärme bei 39°03 gleich

**0,8244 bei 22,9 %.** Der Unterschied ist
0,1212 auf 19,8 % und
0,0049 auf 0,8 %. Ebenso:

**0,8854 bei 13,0 %.** Unterschied
0,1822 auf 29,7 % und
0,0049 auf 0,8 %.

Der mittlere Unterschied auf die Differenz von 0,8 % ist hiernach 0,0048. Die spezifische Wärme der 41,9 prozentigen Lösung bei 39°03 berechnet sich also zu 0,7032 + 0,0048 = 0,7080. Dies ist der Wert, der bei der Berechnung des zweiten Versuches für $m$ eingesetzt wurde.

Bei allen Versuchen wurden zur Verdünnung rund 11 g Wasser benutzt, die Abweichungen von dieser Menge sind nur gering. Demnach wurden bei jedem Versuch 0,6 Mol. Wasser in die Lösung gespritzt. Bei 42,7 % war zu Anfang des ersten Versuches die Anzahl Mol. Wasser, die auf 1 Mol. wasserfreies Salz kamen, $n$ = 6,3, zu Anfang des zweiten Versuches $n$ = 6,5. Das Mittel ist $n$ = 6,4.

In der folgenden Tabelle bedeutet $t$ die Versuchs-Temperatur, $Q$ (18,02) die Verdünnungswärme bei der Annahme, daß das Molekular-Gewicht des verdünnenden Wassers unverändert 18,02 ist. Dagegen ist $Q$ (polym.) die Verdünnungswärme bei der Annahme, daß das Molekular-Gewicht des Wassers sich mit der Temperatur ändert. Für das polymerisierte Wasser werden von Kuenen[1]) folgende Angaben gemacht:

Das normale Molekular-Gewicht ist 18,02.

1) Kuenen: Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und Kontinuitätstheorie. Braunschweig 1907.

| Temperatur | Verhältniszahl | Molekular-Gewicht |
|---|---|---|
| 0° | 1,707 | 30,76 |
| 20° | 1,644 | 29,61 |
| 80° | 1,463 | 26,36 |
| 140° | 1,289 | 23,22 |

Die Werte für die Temperaturen, die zwischen den angegebenen lagen, wurden durch graphische Methode gefunden. Mit der für die betreffende Versuchs-Temperatur gültigen Verhältniszahl wurde der Wert von $Q$ (18,02) multipliziert, das Ergebnis war dann $Q$ (polym.).

| $t$ | $Q$ (18,02) | $Q$ (polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 19°61 | — 99,89 | — 164,5 | 42,7 % |
| 19°55 | — 101,03 | — 166,4 | 42,0 |
| 19°58 | — 100,46 | — 165,5 | 42,4 % |
| 30°41 | — 88,97 | — 143,4 | 42,7 % |
| 30°02 | — 88,43 | — 142,5 | 42,0 |
| 30°20 | — 88,70 | — 143,0 | 42,4 % |
| 39°22 | — 81,91 | — 129,7 | 42,7 % |
| 39°03 | — 83,13 | — 131,7 | 41,9 |
| 39°13 | — 82,52 | — 130,7 | 42,3 % |
| 50°27 | — 75,52 | — 117,0 | 42,7 % |
| 49°06 | — 73,87 | — 114,6 | 41,9 |
| 49°66 | — 74,70 | — 115,8 | 42,3 % |
| 59°01 | — 69,19 | — 105,5 | 42,7 % |
| 59°36 | — 68,57 | — 104,5 | 42,0 |
| 59°20 | — 68,88 | — 105,0 | 42,4 % |
| 69°75 | — 61,24 | — 91,4 | 42,7 % |
| 69°76 | — 66,97 | — 100,0 | 41,9 |
| 69°75 | — 64,11 | — 95,7 | 42,3 % |

Die graphische Darstellung der Mittelwerte, die für eine mittlere Konzentration von 42,3 % gilt, ergibt, wenn die Temperatur als Abszisse und $Q$ als Ordinate eingetragen wird, für $Q$ (18,02) eine rasch von den negativen nach den positiven Werten steigende Kurve (X) mit einem Knick bei 42°0, wo $Q = 81{,}0$ ist. Rascher steigt die Kurve (XIII) für $Q$ (polym.), sie hat einen Knick bei 42°0, wo $Q = 127{,}6$ ist.

Bei der 32,3 prozentigen Lösung wurden ebenfalls 0,6 Mol.

Wasser addiert, wodurch $n$ von 9,9 auf 10,2 stieg. Das Mittel ist 10,1.

| $t$ | $Q$ (18,02) | $Q$ (polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 19°82 | — 78,73 | — 132,7 | 32,3 % |
| 19°79 | — 74,56 | — 125,7 | 31,7 |
| 19°80 | — 76,65 | — 129,2 | 32,0 % |
| 28°53 | — 73,13 | — 118,3 | 32,3 % |
| 28°00 | — 73,06 | — 118,4 | 31,7 |
| 28°27 | — 73,10 | — 118,4 | 32,0 % |
| 38°95 | — 65,12 | — 103,2 | 32,3 % |
| 39°08 | — 61,63 | — 97,8 | 31,6 |
| 39°02 | — 63,38 | — 100,5 | 32,0 % |
| 48°65 | — 58,99 | — 91,9 | 32,3 % |
| 47°34 | — 58,89 | — 91,9 | 31,6 |
| 48°00 | — 58,94 | — 91,9 | 32,0 % |
| 58°97 | — 54,11 | — 82,5 | 32,3 % |
| 59°69 | — 55,69 | — 84,6 | 31,8 |
| 59°33 | — 54,90 | — 83,7 | 32,1 % |
| 70°20 | — 41,22 | — 61,4 | 32,3 % |
| 70°55 | — 47,76 | — 71,2 | 31,6 |
| 70°38 | — 44,49 | — 66,3 | 32,0 % |

Die mittlere Konzentration ist 32,0 %. Die graphische Darstellung ergibt für $Q$ (18,02) eine Kurve (XII), die bei 42°0 einen Knick zeigt; bei dieser Temperatur ist $Q = -60{,}0$. Die Kurve (XIV) für $Q$ (polym.) hat einen Knick bei 42°0, wo $Q = -94{,}8$ ist. Während bei dieser Konzentration der Abszissenachse die konvexe Seite der Kurve zugewandt ist, ist ihr bei der 42,3 prozentigen Lösung die konkave Seite zugewandt.

Im folgenden seien auch die Werte für die Verdünnungswärme der Konzentrationen 22,9 % und 13,0 % angegeben, obwohl kaum anzunehmen ist, daß sie den tatsächlichen Werten entsprechen.

| $t$ | $Q$(18,02) | $Q$(polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 19°69 | — 48,41 | — 79,7 | 22,9 % |
| 19°62 | — 49,88 | — 82,1 | 22,4 |
| 19°68 | — 49,15 | — 80,9 | 22,7 % |

| $t$ | $Q$ (18,02) | $Q$ (polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 28°66 | — 41,26 | — 66,8 | 22,9 % |
| 28°39 | — 39,21 | — 63,5 | 22,4 |
| 28°52 | — 40,24 | — 65,1 | 22,7 % |
| 39°16 | — 40,16 | — 63,6 | 22,9 % |
| 38°93 | — 38,40 | — 60,9 | 22,5 |
| 39°04 | — 39,28 | — 62,3 | 22,7 % |
| 48°56 | — 37,12 | — 57,8 | 22,9 % |
| 47°64 | — 35,40 | — 55,2 | 22,4 |
| 48°10 | — 36,26 | — 56,5 | 22,7 % |
| 60°01 | — 33,62 | — 51,2 | 22,9 % |
| 59°12 | — 33,19 | — 50,6 | 22,4 |
| 59°56 | — 33,40 | — 50,9 | 22,7 % |
| 70°19 | — 32,66 | — 38,7 | 22,9 % |
| 70°03 | — 31,41 | — 36,9 | 22,5 |
| 70°11 | — 32,04 | — 37,8 | 22,7 % |

Es waren durchschnittlich 0,6 Mole Wasser zu der Lösung addiert worden, wodurch $n$ von 15,9 auf 16,2 stieg. Das Mittel $n = 16{,}1$ entspricht einer mittleren Konzentration von 22,8 %.

Die graphischen Darstellungen ergeben für $Q$ (18,02) eine Kurve, die bei 41°4 einen Knick hat, hier ist $Q = -39{,}0$. Der erste Zweig ist stark gekrümmt; er steigt rasch bis 34° und bildet dann eine fast gerade Linie bis 41°4. Der zweite Zweig ist schwach gekrümmt. Die konkave Seite der Zweige ist der Abszisse zugekehrt; anders liegen die Verhältnisse bei der Kurve für $Q$ (polym.). Hier steigt der erste Zweig sehr rasch unter starker Krümmung bis 39°, wobei die konkave Seite der Abszisse zugewandt ist, dann steigt sie rasch, aber flacher an und wendet sich bei 48°, um im folgenden ihre konkave Seite der Ordinate zuzukehren.

| $t$ | $Q$ (18,02) | $Q$ (polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 19°48 | — 18,90 | — 31,1 | 13,0 % |
| 19°47 | — 20,63 | — 34,0 | 12,7 |
| 19°48 | — 19,77 | — 32,5 | 12,9 % |
| 28°32 | — 17,66 | — 28,6 | 13,0 % |
| 28°04 | — 15,64 | — 25,3 | 12,7 |
| 28°18 | — 16,65 | — 27,0 | 12,9 % |

| $t$ | $Q$ (18,02) | $Q$ (polym.) | Konzentr. |
|---|---|---|---|
| 40°03 | — 15,85 | — 25,1 | 13,0 % |
| 38°89 | — 12,33 | — 19,6 | 12,7 |
| 39°46 | — 14,09 | — 22,8 | 12,9 % |
| 47°70 | — 14,92 | — 23,3 | 13,0 % |
| 47°10 | — 13,84 | — 21,6 | 12,7 |
| 47°40 | — 14,38 | — 22,4 | 12,9 % |
| 60°26 | — 14,29 | — 21,7 | 13,0 % |
| 59°48 | — 12,01 | — 18,3 | 12,7 |
| 59°87 | — 13,15 | — 20,0 | 12,9 % |
| 68°97 | — 17,63 | — 26,4 | 13,0 % |
| 68°72 | — 19,56 | — 29,3 | 12,7 |
| 68°85 | — 18,60 | — 27,9 | 12,9 % |

Durch die Addition von 0,6 Molen Wasser zu der Lösung stieg $n$ von 31,6 auf 32,5; die mittlere Konzentration war 12,9 % und hierbei $n = 32{,}0$.

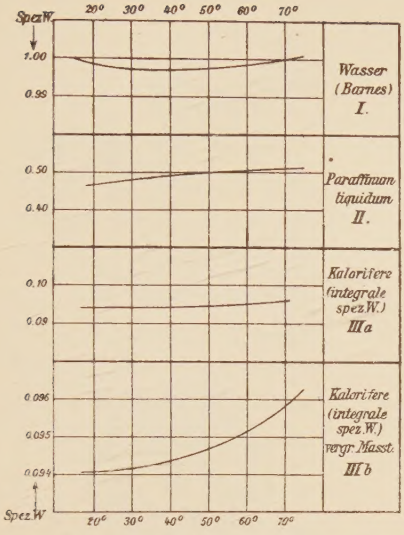
Die graphische Darstellung ergibt für beide $Q$ eine Kurve, die im Gegensatz zu denen der anderen Konzentrationen langsam steigt bis 41°5; die konkave Seite ist dabei der Abszisse zugewandt. Bei 41°5 wendet sie sich und kehrt der Abszisse bis 60° ihre konvexe Seite zu; das Minimum dieses Zweiges liegt tiefer als der Wendepunkt. Bei 60° ist ein Knick; die Kurve sinkt plötzlich stark.

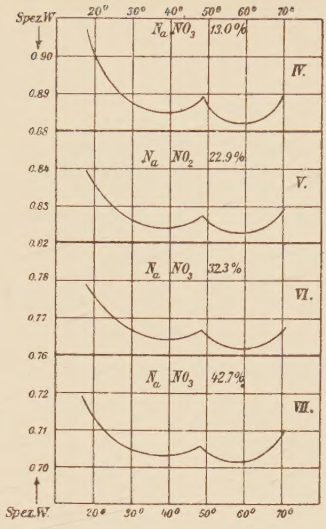
Die Angaben der Verdünnungswärme können wegen der geringen Empfindlichkeit der Methode keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Erst Beobachtungen mit elektrischer Temperatur-Messung werden die tatsächlichen Verhältnisse klarlegen können.

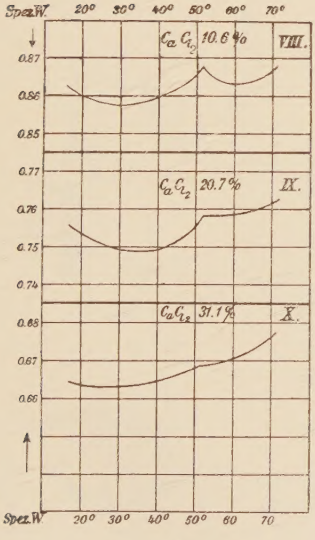
Zum Schlusse möchte ich den Herren Geheimrat Prof. Dr. W. Voigt und Prof. Dr. F. Krüger für die Unterstützung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen, vor allem aber Herrn Dr. G. Rümelin, auf dessen Anregung und unter dessen Förderung diese Arbeit unternommen wurde.

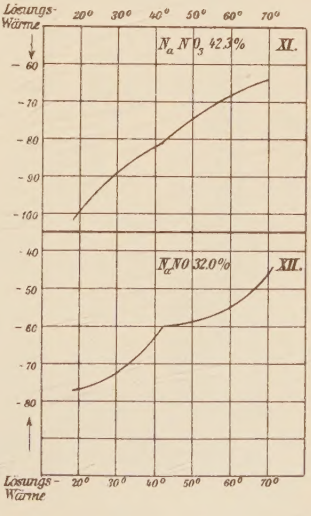
## Lebenslauf.

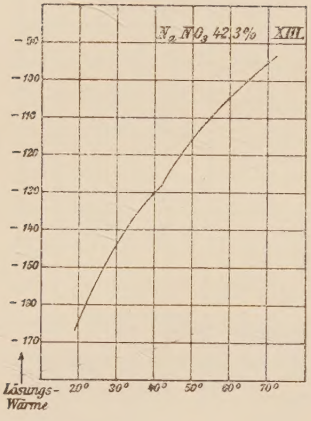
Ich, Oskar Cosmann, wurde am 3. Januar 1884 in Recklinghausen (Westfalen) geboren, besuchte die Elementarschule von 1890—1893, das Gymnasium zu Recklinghausen von 1893—1903. Ich studierte von 1903—1904 Chemie an der Technischen Hochschule zu Berlin, von 1904—1906 an der Universität zu Bonn, wo ich mich auch dem Studium der Physik widmete, und studierte Physik von 1906—1914 an der Göttinger Universität.

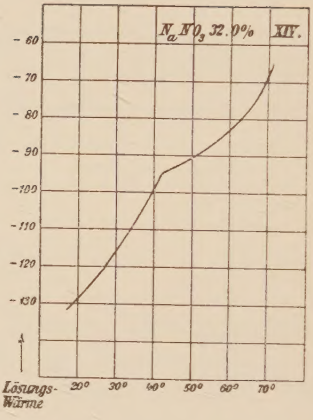

Spez.W.
20° 30° 40° 50° 60° 70°
1.00
0.99
Wasser (Barnes) I.
0.50
0.40
Paraffinum liquidum II.
0.10
0.09
Kalorifere (integrale spez.W.) IIIa
0.096
0.095
0.094
Kalorifere (integrale spez.W.) vergr. Massst. IIIb
Spez.W

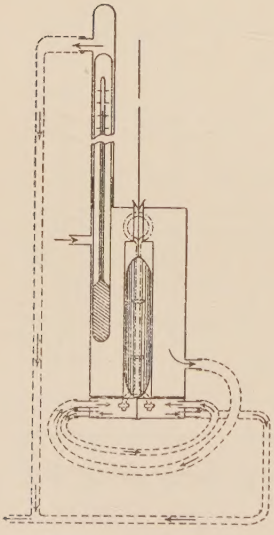

Spez.W
20° 30° 40° 50° 60° 70°
0.90
0.89
0.88
$N_a NO_3$ 13.0% IV.
0.84
0.83
0.82
$N_a NO_3$ 22.9% V.
0.78
0.77
0.76
$N_a NO_3$ 32.3% VI.
0.72
0.71
0.70
$N_a NO_3$ 42.7% VII.
Spez.W.


Spez.W.
20° 30° 40° 50° 60° 70°
0.87
0.86
0.85
$C_a C_{l_2}$ 10.6% VIII.
0.77
0.76
0.75
0.74
$C_a C_{l_2}$ 20.7% IX.
0.68
0.67
0.66
$C_a C_{l_2}$ 31.1% X.
Spez.W

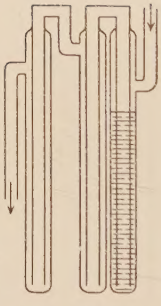

Lösungs-Wärme
20° 30° 40° 50° 60° 70°
- 60
- 70
- 80
- 90
- 100
$N_a NO_3$ 42.3% XI.
- 40
- 50
- 60
- 70
- 80
$N_a NO_3$ 32.0% XII.
Lösungs-Wärme



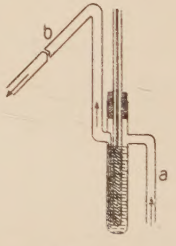



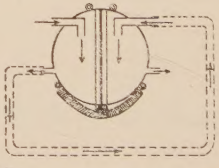
Erhitzungs-Apparat der Kalorifere.



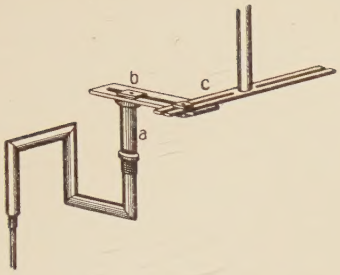
Schutzvorrichtung zum Ausblasen der Pipette.



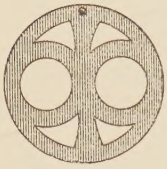

Pipette.



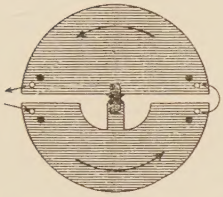
Klappe des Erhitzungs-Apparates.



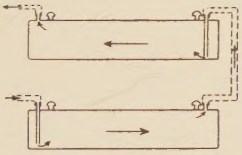

Befestigung des Rührers.



Rührerplatte.

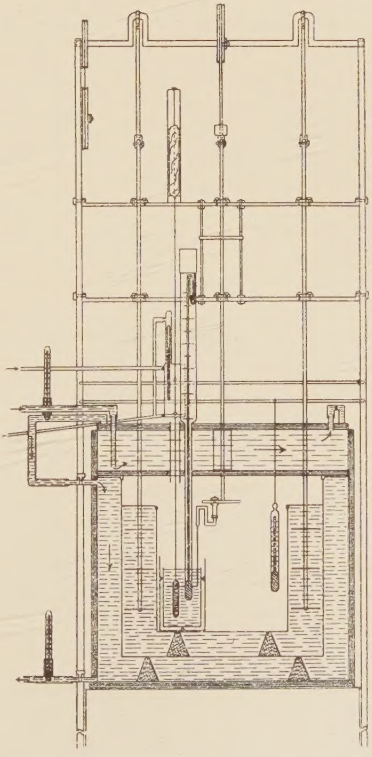


Deckelteile von oben.



Durchschnitt durch die Deckelteile.

Bremse.



Aufbau der Apparatur.